

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 10-168132

(43)公開日 平成 10年(1998)6月23日

(51)Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F212/14			C08F212/14	
8/00			8/00	
220/10			220/10	
297/02			297/02	

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全7頁)

(21)出願番号	特願平 8-344556	(71)出願人	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22)出願日	平成8年 (1996)12月9日	(72)発明者	村本 博雄 千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内
		(72)発明者	山瀬 幸雄 千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内
		(72)発明者	信原 幸和 千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内
		(74)代理人	弁理士 東海 裕作

最終頁に続く

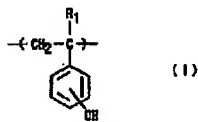
(54)【発明の名称】狭分散アルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法

(57)【要約】

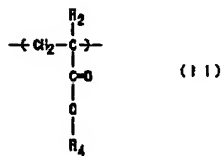
【課題】 単峰性で分子量分布が狭く、且つ、構造の制御された、アルケニルフェノールと、PAGにより用意に分解してカルボン酸を生成する(メタ)アクリル酸エステル類との共重合体、及びその製造方法を提供する事をその目的とする。

【解決手段】 一般式(Ⅰ)、一般式(ⅠⅠ)及び一般式(ⅠⅠⅠ)

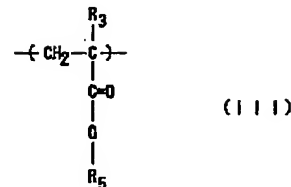
【化1】



【化2】



【化3】



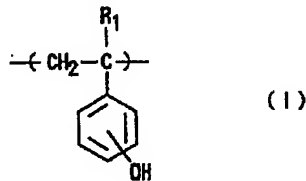
(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R<sub>4</sub>は、置換基を有してもよい炭素数が1~12のアルキル基、もしくはヘテロ環基を表し、R<sub>5</sub>は、置換基を有してもよい炭素数が7~15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される構造単位からなり、数平均分子量が1,000~50,000、数平均分子量(M<sub>n</sub>)と重量平均分子量(M<sub>w</sub>)との比がM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.00~1.50でかつ、一般式(Ⅰ)の構造単位の繰り返しと〔一般式(ⅠⅠ)の構造単位の繰り返し+一般式(ⅠⅠⅠ)の構造単位の繰り返し〕との比が1/9~9/1である狭分散アルケニルフェノール系共重合体。

1

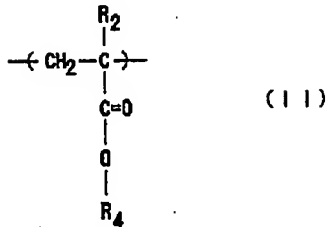
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(Ⅰ)、一般式(ⅠⅠ)及び一般式(ⅠⅠⅠ)

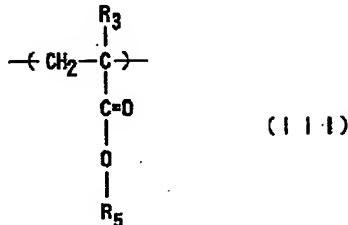
【化1】



【化2】



【化3】



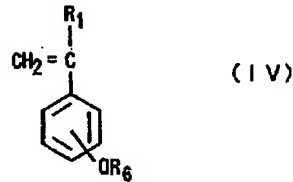
( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、 $R_4$ は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、もしくはヘテロ環基を表し、 $R_5$ は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される構造単位からなり、数平均分子量が1,000～50,000、数平均分子量( $M_n$ )と重量平均分子量( $M_w$ )との比が $M_w/M_n=1.00\sim1.50$ でかつ、一般式(Ⅰ)の構造単位の繰り返しと〔一般式(ⅠⅠ)の構造単位の繰り返し+一般式(ⅠⅠⅠ)の構造単位の繰り返し〕との比が1/9～9/1である狭分散アルケニルフェノール系共重合体。

【請求項2】 請求項1記載の共重合体がブロック共重合体である請求項1記載の狭分散アルケニルフェノール系共重合体。

【請求項3】 アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式(ⅠⅣ)

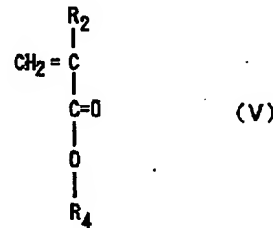
【化4】

2



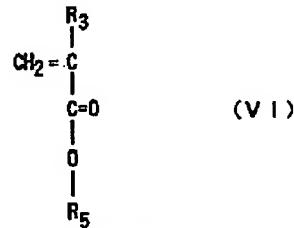
( $R_1$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $R_6$ は、炭素数が1～6のアルキル基を表す。)で表されるフェノール残基の水酸基が飽和脂肪族系保護基により保護された化合物を単独重合あるいはビニル芳香族化合物とを共重合し、次いで一般式(Ⅴ)

【化5】



20 ( $R_1$ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、 $R_4$ は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、またはヘテロ環基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステル類とブロック共重合を行い、次いで、一般式(ⅤⅠ)

【化6】



( $R_3$ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、 $R_5$ は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸エステル類と共重合を行った後、一般式(ⅠⅣ)の飽和脂肪族系保護基を脱離させることを特徴とする請求項1記載の狭分散アルケニルフェノール系ブロック共重合体の製造方法。

40 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、狭分散アルケニルフェノール系共重合体に係り、更に詳しくは、数平均分子量が1,000～50,000であり、数平均分子量( $M_n$ )と重量平均分子量( $M_w$ )との比が $M_w/M_n=1.00\sim1.50$ である狭分散アルケニルフェノール系共重合体、及びその製造方法に関する。本発明の共重合体は、エキシマレーザーレジスト材料としての利用が期待される。

50 【0002】

【従来の技術】ポリp-ヒドロキシステレンに代表されるアルケニルフェノールのホモポリマー、コポリマーは、化学増幅型・エキシマレーザレジスト材料として有用な事が知られている。コポリマーの中で（メタ）アクリル酸エステル類とのコポリマーは、従来は、ビニルフェノールモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーとを熱重合させる事により製造されていた。

【0003】LSIの高集積化は年々進んでおり、それと共にパターンの微細化が要求されている。微細加工には光露光によるフォトリソグラフィ技術が使われており、次世代の技術として、0.25μmルールを要求される256MbDRAMにはKrFエキシマレーザ光を使用するエキシマリソグラフィが有望視されている。KrFエキシマレーザレジストのベース樹脂としては、最近、ポリp-ヒドロキシステレンのホモポリマーやステレンとのコポリマーが使われ始めている。化学増幅型レジストの潜像形成反応は、酸発生反応（露光時）と触媒反応（post exposure baking-PEB時）の2段階になる事が特徴である。このため触媒酸の安定性が問題であり、露光からPEBまでのインターバルが長くなると、空気中の不純物の影響等によりT-トップを形成したり、パターン形成が不可能となる。従って、いわゆる環境安定型のレジストが必要となり、その有力なものとしてヒドロキシステレンと、光酸発生剤（PAG）により分解してカルボン酸を生成し易い（メタ）アクリル酸エステル類、例えばアルキルメタクリレートとのコポリマーが注目されている。しかしながら、従来の前記コポリマーは、熱重合法で製造される為、必然的に未反応モノマーや低分子量体、又、各成分のホモポリマーを含む混合物の形で得られ、従って、設定通りの構造を有する狭分散の共重合体を得る事は不可能であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、単峰性で分子量分布が狭く、且つ、構造の制御された、アルケニルフェノールと、PAGにより容易に分解してカルボン酸を生成する（メタ）アクリル酸エステル類との共重合体、及びその製造方法を提供する事をその目的とする。

【0005】

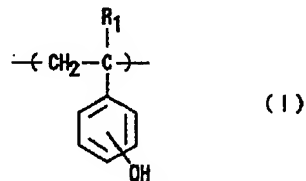
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、リビングアニオン重合法によりアルケニルフェノールのフェノール性水酸基を飽和脂肪族系保護基により保護した化合物を単独重合又はビニル芳香族化合物とを共重合した後、PAGにより容易に分解してカルボン酸を生成する（メタ）アクリル酸エステル類とブロック共重合を行い、更に特定の（メタ）アクリル酸エステルを共重合し、しかる後酸性試剤を作用させる事により飽和脂肪族系保護基のみが脱離して、分子量分布が狭く、且つ構造の制御されたアルケニルフェノールと前記（メタ）アクリル酸エステル類と

のブロック共重合体が製造出来る事を見出し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明は、一般式（I）、一般式（II）及び一般式（III）

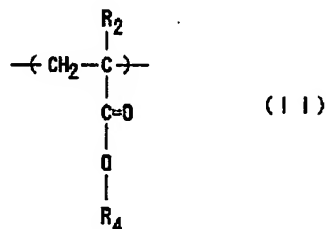
【0007】

【化7】



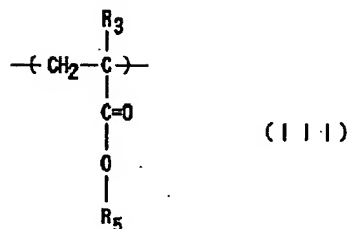
【0008】

【化8】



【0009】

【化9】

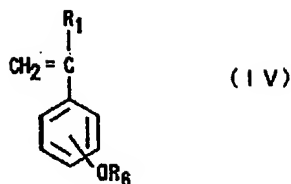


【0010】（R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R<sub>4</sub>は、置換基を有してもよい炭素数が1~12のアルキル基、もしくはヘテロ環基を表し、R<sub>5</sub>は、置換基を有してもよい炭素数が7~15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。）で表される構造単位からなり、数平均分子量が1,000~50,000、数平均分子量（M<sub>n</sub>）と重量平均分子量（M<sub>w</sub>）との比がM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.00~1.50でかつ、一般式（I）の構造単位の繰返しと一般式（II）の構造単位の繰返し+一般式（III）の構造単位の繰返しとの比が1/9~9/1である狭分散アルケニルフェノール系共重合体であり、ブロック共重合体である。

【0011】また、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式（IV）

【0012】

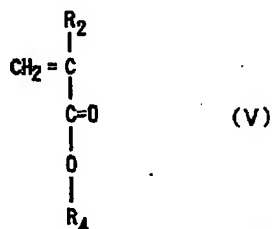
【化10】



【0013】(R<sub>1</sub>は、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>6</sub>は、炭素数が1～6のアルキル基を表す。)で表されるフェノール残基の水酸基が飽和脂肪族系保護基により保護された化合物を単独重合あるいはビニル芳香族化合物とを共重合し、次いで一般式(V)

【0014】

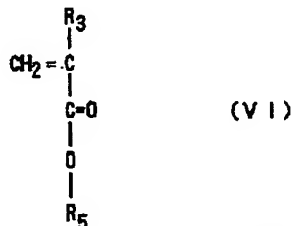
【化11】



【0015】(R<sub>2</sub>は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R<sub>4</sub>は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、またはヘテロ環基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステル類とブロック共重合を行い、次いで、一般式(VI)

【0016】

【化12】



【0017】(R<sub>3</sub>は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R<sub>5</sub>は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸エステル類と共重合を行った後、一般式(IV)の飽和脂肪族系保護基を脱離させることを特徴とする請求項1記載の狭分散アルケニルフェノール系ブロック共重合体の製造方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いる一般式(IV)で表される化合物としては、p-n-ブトキシスチレン、p-sec-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシ-α-メチルスチレン、m-tert-ブトキシスチレン、m-tert-ブトキシ-α-メチルスチレン等が例示され、これらは一種単独又は

2種以上の混合物として使用される。

【0019】ビニル芳香族化合物としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ブチルスチレン等が挙げられ、これらは一種単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0020】一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート等が例示され、炭素数3～7の脂環族基又はヘテロ環基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフランアクリレート、テトラヒドロフランメタクリレート、テトラヒドロピランアクリレート、テトラヒドロピランメタクリレート、3-オキシシクロヘキシルアクリレート、3-オキシシクロヘキシルメタクリレート等が例示され、これらは一種単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0021】一般式(VI)で示される(メタ)アクリル酸エステルとしては、1-アダマンチルアクリレート、1-アダマンチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、1-メチレンアダマンチルアクリレート、1-メチレンアダマンチルメタクリレート、1-エチレンアダマンチルアクリレート、1-エチレンアダマンチルメタクリレート、3,7-ジメチル-1-アダマンチルアクリレート、3,7-ジメチル-1-アダマンチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ノルボルナンアクリレート、ノルボルナンメタクリレート、メンチルアクリレート、メンチルメタクリレート、ジシクロペンチニルアクリレート、ジシクロペンチニルメタクリレート等が例示され、これらは一種単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0022】本発明の共重合体の製造方法は、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤として、前記一般式(IV)で示される化合物、要すればビニル芳香族化合物とを併用してアニオン重合を行い、次いで反応系に前記一般式(V)で示される化合物、前記一般式(VI)で示される化合物を逐次添加してブロック共重合が



行われるが、この反応は通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、有機溶媒中において、 $-100^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ の温度で行われる。

【0023】重合開始剤のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等が例示され、有機アルカリ金属としては、前記アルカリ金属のアルキル、アリル化物及びアリアル化物が使用可能である。これらの化合物として、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムピフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムピフェニル、ナトリウムナフタレン、ナトリウムトリフェニル、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルベンチルリチウム等が例示される。

【0024】有機溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、他アニソール、ヘキサメチルホスホリアミド等の通常アニオン重合において使用される有機溶媒の一種単独または2種以上の混合溶媒として使用される。

【0025】得られた共重合体から飽和脂肪族系保護基を脱離させ、アルケニルフェノール骨格を生成せしめる反応は、前記重合反応で例示した溶媒の他、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類の存在下、塩酸、塩化水素ガス、硫酸、臭化水素酸、1,1,1-トリフロロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等の酸性試剤を触媒として室温～ $150^{\circ}\text{C}$ の温度で反応を行う事が出来る。この反応において、前記一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステルセグメントのエステル置換基は、前記一般式(VI)で示される(メタ)アクリル酸エステルセグメントのバルキーなエステル置換基の立体障害効果により加水分解を起こさず、前記一般式(IV)で示される化合物の飽和脂肪族系保護基のみが脱離される。その結果、本発明である狭分散且つ構造の制御されたアルケニルフェノール系共重合体が製造される。

#### 【0026】

【実施例】本発明を実施例、及び比較例により、更に詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。実施例中、*m*は、アルケニルフェノールの繰り返し単位の総数を、*n*は、一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステルが重合した繰り返し単位の総数を、また、*p*は、一般式(VI)で示される(メタ)アクリル酸エステルが重合した繰り返し単位の総数を示す。

#### 【0027】実施例1

窒素雰囲気下において、テトラヒドロフラン(以下、THFと略す) 1500g中に、*n*-ブチルリチウム(以下、NBLと略す) 35ミリモルを加え、攪拌下、 $-40^{\circ}\text{C}$ に保持しながら、*p*-tert-ブトキシステレン(以下、PTBSTと略す) 1.03モルを1時間かけて滴下、更に反応を1時間継続し、ガスクロマトグラフィー(以下、GCと略す)により反応完結を確認した。この段階で反応系から少量を採取し、メタノールにより反応を停止させた液についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す)により分析した所、PTBSTポリマーは、 $M_n=5200$ 、 $M_w/M_n=1.08$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に、*t*-BMAと略す) 1モルを1時間かけて滴下、更に反応を1時間継続して、GCにより反応完結を確認した。この段階で前記と同様に採取、GPC分析を行った所、 $M_n=9400$ 、 $M_w/M_n=1.12$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に、イソボルニルメタクリレート 0.2モルを30分かけて滴下、更に反応を1時間継続し、GCにより反応完結を確認した。つぎに、反応系にメタノールを加えて反応を停止させ、反応液を大量のメタノール中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、 $60^{\circ}\text{C}$ で15時間乾燥して白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、99.5%であった。このコポリマーをGPC分析を行った所、 $M_n=10700$ 、 $M_w/M_n=1.12$ の単分散ポリマーであった。つぎに、得られたポリマー10gをエタノールに溶解して30%溶液とし、濃塩酸3gを加えて $70^{\circ}\text{C}$ で3時間反応を行った後、反応液を大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、 $60^{\circ}\text{C}$ で5時間乾燥して白色粉体状のポリマー8.4gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーの赤外吸収スペクトル(以下、IRと略す)及び $^{13}\text{C}$  NMR(以下、NMRとのみ記す)を比較した。

IR:  $890\text{ cm}^{-1}$ におけるポリPTBSTの*t*-ブチル基由来の吸収(ポリ*t*-BMAには存在しない)が反応後は消失し、あらたに $3300\text{ cm}^{-1}$ 付近に水酸基由来のブロードな吸収が観察された。

40 NMR: 29ppm付近におけるポリPTBSTの*t*-ブチル基由来のピークが反応後は消失しており、一方、27ppm付近のポリ*t*-BMAの*t*-ブチル基由来のピークは、ベンゼン環カーボンに対する面積比が反応前後において変化していなかった。更に、生成したポリマーの酸価を測定した所、2.8KOHmg/gでポリ*p*-ヒドロキシステレンホモポリマーと殆ど同じ値であった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n=9000$ 、 $M_w/M_n=1.12$ の単分散ポリマーであり、NMRにより測定した共重合比率は、  
50  $m/n/p=29/29/6$ であった。以上の事から、

共重合及びその後の脱離反応は設定通り行われ、p-ヒドロキシスチレンと、t-BMAとを主構成セグメントとし、末端にイソボルニルメタクリレートセグメントを有する狭分散アルケニルフェノール系ブロック共重合体が生成した事を確認した。

#### 【0028】実施例2

窒素雰囲気下において、THF 1500g中に、NBL 50ミリモルを加え、攪拌下、-40℃に保持しながら、PTBST 1モルを1時間かけて滴下、更に1時間反応を継続し、GCにより反応完結を確認した。この段階でのPTBSTポリマーは、 $M_n = 3500$ 、 $M_w/M_n = 1.10$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に、メチルメタクリレート0.3モル、t-BMA 0.3モルの混合物を1時間かけて滴下、更に反応を1時間継続し、GCにより反応完結を確認した。この段階でのポリマーは、 $M_n = 5000$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系にトリシクロデカニルメタクリレート0.1モルを30分かけて滴下、更に1時間反応を継続してGCにより反応完結を確認した。つぎに、反応液を実施例1におけると同様に後処理を行い、白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、99.0%であった。このポリマーのGPC分析を行った所、 $M_n = 5500$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ の単分散ポリマーであった。つぎに、得られたポリマー10gをエタノールに溶解して、濃硫酸0.5gを加えて60℃で3時間反応を行った後、反応液を大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、60℃で5時間乾燥して白色粉体状のポリマー 7.9gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIR及びNMRを比較した。

IR：反応後、 $890\text{ cm}^{-1}$ の吸収が消失し、新たに $3300\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードな吸収が観察された。

NMR：反応後、29ppm付近のピークが消失、27ppm付近のピーク及び50ppm付近のポリメチルメタクリレートのメチル基由来のピークは、ベンゼン環カーボンに対する面積比が前後において変化していなかった。更に、生成したポリマーの酸価は、 $2.8\text{ KOHmg/g}$ であった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n = 4300$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ であり、NMRにより測定した共重合比率は、 $m/n/p = 20/16/2$ であった。以上のことから、共重合及びその後の脱離反応は設定通り行われ、p-ヒドロキシスチレンセグメントと、メチルメタクリレートセグメントと、t-BMAセグメントを主構成単位とし、末端にトリシクロデカニルメタクリレートセグメントを有する狭分散ブロック共重合体が生成した事を確認した。

#### 【0029】実施例3

窒素雰囲気下において、THF 2500g中に、ナトリウム40ミリモルを含むナトリウム-ケロシン分散体

に加え、攪拌下、-60℃に保持しながら、p-tert-ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン（以下、PTBMSTと略す）1モルとスチレン 0.2モルとの混合物を1時間かけて滴下、更に1時間反応を継続して、GCにより反応完結を確認した。この段階でのポリマーは、 $M_n = 11500$ 、 $M_w/M_n = 1.22$ の単分散ポリマーであった。ついで、反応系に、テトラヒドロピラニルメタクリレート1モルを1時間かけて滴下し、更に反応を1時間継続して、GCにより反応完結を確認した。この段階でのポリマーは、 $M_n = 21000$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ の単分散ポリマーであった。ついで、反応系に、ジシクロペンテニルメタクリレート0.1モルを30分かけて滴下、更に1時間反応を継続し、GCにより反応完結を確認した。つぎに、反応液を実施例1におけると同様に後処理を行い、白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、98.7%であった。このポリマーのGPC分析を行った所、 $M_n = 22000$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ の単分散ポリマーであった。つぎに、得られたポリマー10gをエタノール/トルエン=3/1（重量比）の混合溶媒に溶解して20%溶液とし、濃塩酸3gを加えて70℃で3時間反応を行った後、反応液を大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、60℃で5時間乾燥して白色粉体状のポリマー8.6gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIR及びNMRを測定、比較した。その結果、IRにおいて、 $890\text{ cm}^{-1}$ の吸収が消失し、あらたに $3300\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードな吸収が観察され、NMRにおいて29ppm付近のピークが消失している事が確認された。更に、生成したポリマーの酸価は、 $2.3\text{ KOHmg/g}$ であった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n = 19200$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ の単分散ポリマーであり、NMRにより測定した共重合比率は、 $m/n/p = 60/50/5$ であった。以上のことから、共重合及びその後の脱離反応は設定通り行われ、p-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン-スチレンセグメントと、テトラヒドロピラニルメタクリレートセグメントとを主構成単位とし、末端にジシクロペンテニルメタクリレートセグメントを有する狭分散ブロック共重合体が生成した事を確認した。

#### 【0030】比較例1

実施例1において、第3番目に加えた共重合成分、イソボルニルメタクリレートを用いない他は、実施例1と同様に共重合～後処理を行い、 $M_n = 9300$ 、 $M_w/M_n = 1.11$ の単分散ポリマーを得た。得られたポリマー10gをエタノールに溶解して実施例1におけると同様に脱離反応～後処理を行い、白色粉体状のポリマー6.4gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIR及びNMRを測定した。

IR： $890\text{ cm}^{-1}$ の吸収が消失し、あらたに $3300$

$\text{cm}^{-1}$ 付近にブロードな吸収が観察された。

NMR: 反応後、29 ppm付近のピークが消失し、27 ppm付近のピークは、ベンゼン環カーボンに対する面積比が反応前の15%まで減少していた。又、生成したポリマーの酸価を測定した所、230 KOHmg/gであった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n=6200$ 、 $M_w/M_n=1.12$ の単分散ポリマーであった。以上の事から、共重合反応は設定通り進行し、脱離反応時、ポリPTBSTセグメントのプトキシ基は予定通り完全に脱離したが、一方では、ポリ $t$ -BMAのエステル部分も殆どが加水分解され、設定通りの $p$ -ヒドロキシスチレンセグメントと、 $t$ -BMAセグメントとからなるブロック共重合体は得られなかった。

#### 【0031】比較例2

実施例3において、第3番目に加えた成分、ジシクロペンチルメタクリレートを用いない他は、実施例3と同様に共重合～後処理を行い、 $M_n=21500$ 、 $M_w/M_n=1.25$ の単分散ポリマーを得た。得られたポリマーを実施例3と同様にして脱離反応～後処理を行い、白色粉体状のポリマー6.2gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIRを測定した所、 $890\text{ cm}^{-1}$ の吸収が消失し、あらたに $3300\text{ cm}^{-1}$ 付

近にブロードな吸収が観察され、また、 $1725\text{ cm}^{-1}$ のエステル由来の吸収が著しく減少してショルダーとなり、あらたに $1700\text{ cm}^{-1}$ にカルボン酸由来の吸収が観察された。また、生成したポリマーの酸価を測定した所、218 KOHmg/gであった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n=12900$ 、 $M_w/M_n=1.25$ の単分散ポリマーであった。以上の事から、共重合反応は設定通りに進行し、脱離反応において、ポリPTBMSTセグメントのプトキシ基は予定通り完全に脱離したが、一方では、ポリテトラヒドロピラニルメタクリレートセグメントのエステル部分も殆どが加水分解され、設定通りの $p$ -ヒドロキシ $\alpha$ -メチルスチレンスチレンセグメントと、テトラヒドロピラニルメタクリレートセグメントとからなるブロック共重合体は得られなかった。

#### 【0032】

【発明の効果】単峰性で分子量分布が狭く、且つ、構造の制御された、アルケニルフェノールと、PAGにより用意に分解してカルボン酸を生成する(メタ)アクリル酸エステル類との共重合体であり、エキシマレーザーレジスト材料としての利用が期待される狭分散アルケニルフェノール系共重合体を得ることが出来た。

フロントページの続き

(72)発明者 松本 仁志

千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達  
株式会社機能製品研究所内

(72)発明者 清水 豊

千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達  
株式会社機能製品研究所内

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-265524

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl. C08F 12/24

C08F 8/00

C08F 20/06

C08F 20/12

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 10-017972 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM  
CO LTD

(22)Date of filing : 14.01.1998

(72)Inventor : MOTOUMI KIYOSHI, WATANABE OSAMU, WATANABE  
SATOSHI, NAGURA SHIGEHIO, ISHIHARA TOSHINOBU

(30)Priority

Priority number : 09 26026

Priority date : 24.01.1997

Priority country : JP

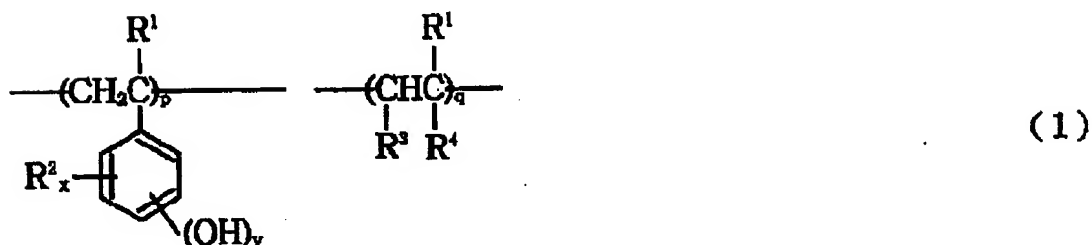
(54) HIGH MOLECULAR COMPOUND AND CHEMICALLY AMPLIFYING  
POSITIVE TYPE RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject new compound useful as a more sensitive and high resolution resist material.

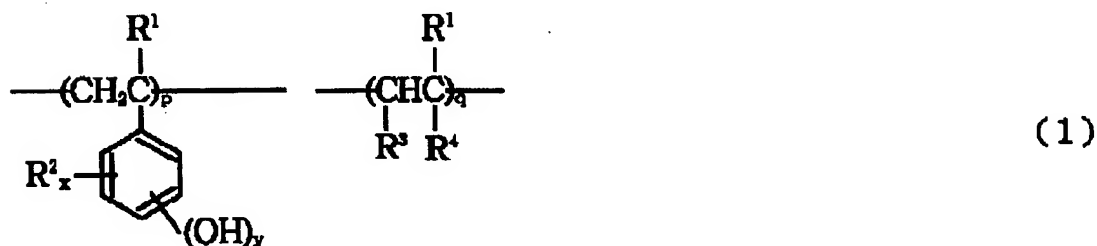
**SOLUTION:** This high molecular compound having 1,000 to 500,000 weight average molecular weight has a repeating unit of the formula [R1 is H or methyl; R2 is a 1-8C alkyl; R3 is H; R4 is COOR5 (R5 is H, etc.); (x) is 0 or a positive integer; (y) is a positive integer; (p) and (q) are each a positive number; etc.], in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group

and/or a carboxyl group is partially substituted with one or more kinds of an acid unstable group, and a part of the remaining phenolic hydroxyl group and/or carboxyl group reacts with an alkenyl compound or a halogenated alkyl ether compound to form intramolecular and/or intermolecular C-O-C group and to crosslink the compounds with the formed intramolecular and/or intermolecular C-O-C group, and includes average 0-80 mol.% total amount of the acid unstable group and crosslinking group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group.



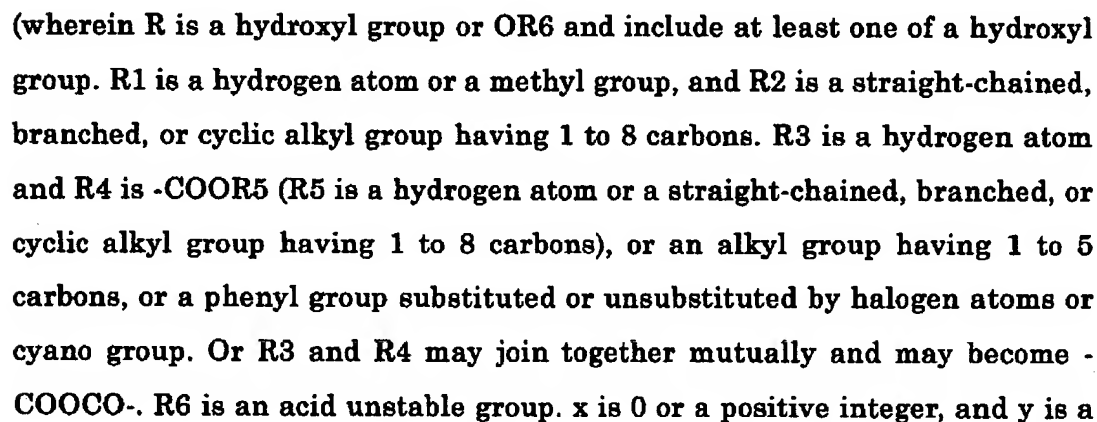
[Claim]

[Claim 1] A high molecular compound having 1,000 to 500,000 weight average molecular weight which has a repeating unit of the formula(1), in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group and/or a carboxyl group is partially substituted with one or more kinds of an acid unstable group, and a part of the remaining phenolic hydroxyl group and/or carboxyl group reacts with an alkenyl ether compound or a halogenated alkyl ether compound to form intramolecular and/or intermolecular C-O-C group and to crosslink the compounds with the formed intramolecular and/or intermolecular C-O-C group, and includes average 0-80 mol.% total amount of the acid unstable group and crosslinking group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group.



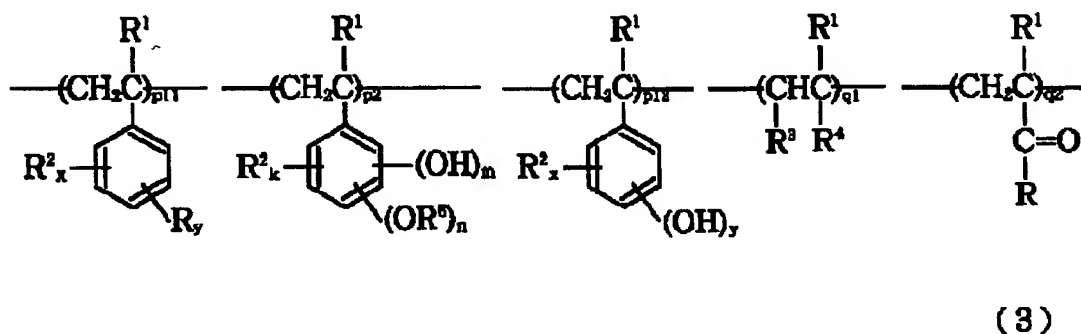
(wherein R1 is a hydrogen atom or a methyl group among ,R2 is a straight-chained, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 8 carbons, R3 is a hydrogen atom and R4 is -COOR5 (R5 is a hydrogen atom or a straight-chained, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 8 carbons), or an alkyl group having 1 to 5 carbons, or a phenyl group substituted or unsubstituted by halogen atoms or cyano group. Or R3 and R4 may join together mutually and may become -COOCO-. x is 0 or a positive integer, and y is a positive

[Claim 2] A high molecular compound having 1,000 to 500,000 weight average molecular weight which has a repeating unit of the formula(2), in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group and/or a carboxyl group is partially substituted with one or more kinds of an acid unstable group, and a part of the remaining phenolic hydroxyl group and/or carboxyl group reacts with an alkenyl ether compound or a halogenated alkyl ether compound to form intramolecular and/or intermolecular C-O-C group and to crosslink the compounds with the formed intramolecular and/or intermolecular C-O-C group, and includes average 0-80 mol.% total amount of the acid unstable group and crosslinking group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group.



positive integers, and x and y are  $x+y \leq 5$ . k and m is 0 or a positive integer, and n is a positive integer, and k, m, and n are  $k+m+n \leq 5$ . p1 and p2 are a positive number, and q1 and q2 are 0 or a positive number and are not simultaneously set to 0. and p1, p2, q1, and q2 are  $0 < p1/(p1+p2+q1+q2) < 0.8$ , and  $0 < p2/(p1+p2+q1+q2) < 0.8$  and  $0 < (p1+q2)/(p1+p2+q1+q2) < 0.8$  and  $p1+p2+q1+q2=1$ .)

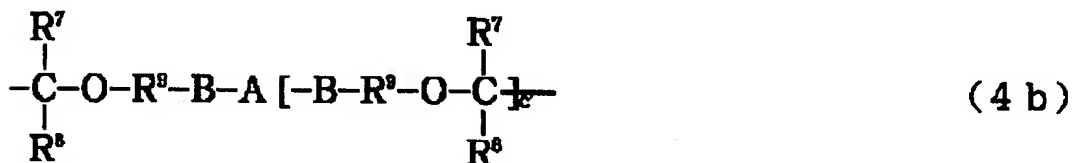
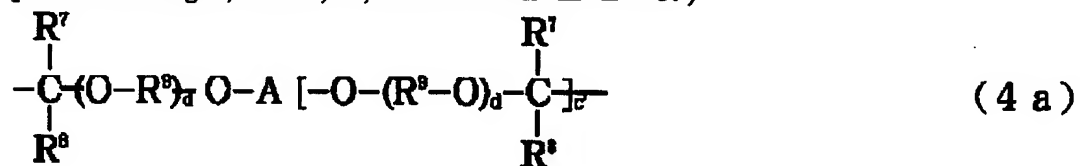
[Claim 3] A high molecular compound having 1,000 to 500,000 weight average molecular weight which has a repeating unit of the formula(3), in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group and/or a carboxyl group is partially substituted with a general formula (4a) or (4b), to form intramolecular and/or intermolecular C-O-C group and to crosslink the compounds with the formed intramolecular and/or intermolecular C-O-C group, and includes average 0-80 mol.% total amount of the acid unstable group and crosslinking group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group.



(wherein R is a hydroxyl group or OR<sup>6</sup> and include at least one of a hydroxyl group. R<sup>1</sup> is a hydrogen atom or a methyl group, and R<sup>2</sup> is a straight-chained, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 8 carbons. R<sup>3</sup> is a hydrogen atom and R<sup>4</sup> is -COOR<sup>5</sup> (R<sup>5</sup> is a hydrogen atom or a straight-chained, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 8 carbons), or an alkyl group having 1 to 5

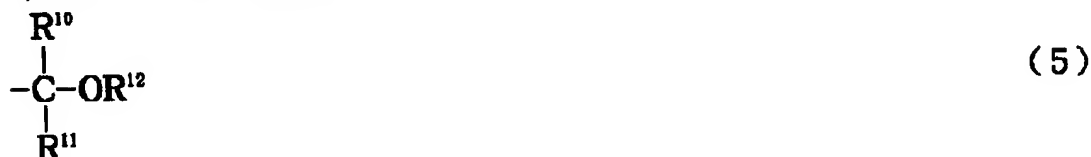


carbons, or a phenyl group substituted or unsubstituted by halogen atoms or cyano group. Or R3 and R4 may join together mutually and may become -COOCO-. R6 is the following general formula (5), the following general formula (6), a tertiary alkyl group having 4 to 20 carbons, a trialkylsilyl group in which the said alkyl groups have 1 to 6 carbons respectively, or an oxoalkyl group having 4 to 20 carbons. p11, p12, and p2 are positive numbers, q1 and q2 are 0 or positive numbers and are not simultaneously set to 0, and p11, p12, p2, q1, and q2 are  $0 < p11/(p11+p12+p2+q1+q2) < 0.8$ ,  $0 < p2/(p11+p12+p2+q1+q2) < 0.8$ ,  $0 < (p11+p12+q2)/(p11+p12+p2+q1+q2) < 0.8$ , and  $p11+p12+p2+q1+q2 = 1$ . x is 0 or a positive integer, and y is a positive integers, and x and y are  $x+y \leq 5$ . k and m is 0 or a positive integer, and n is a positive integer, and k, m, and n are  $k+m+n \leq 5$ .)



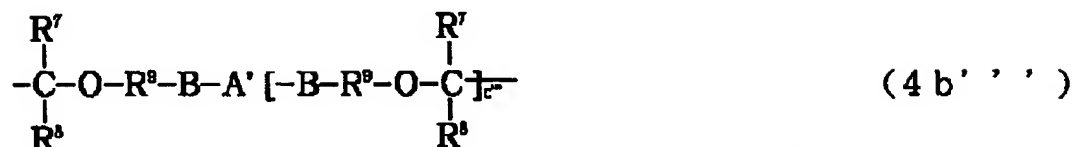
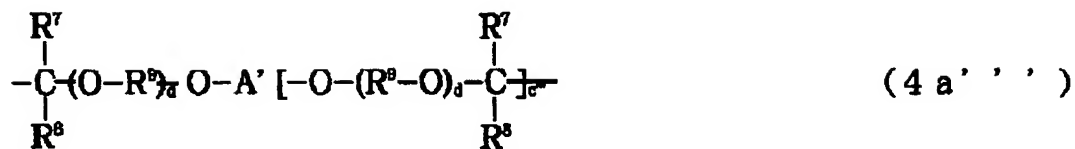
(wherein R7 and R8 are hydrogen atoms or straight-chained, branched, or cyclic alkyl groups having 1 to 8 carbons. Or R7 and R8 may form a ring and when forming a ring, R7 and R8 is straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 8 carbons. R9 is a straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 10 carbons and d is 0 or the integer of 1-10. A is c-valued, aliphatic or alicyclic saturated hydrocarbon group, aromatic hydrocarbon group or heterocyclic group which may intervene the hetero atoms, and may

be substituted by a hydroxyl group, a carboxyl group, a acyl group, or a fluorine atom. B is -CO-O-, -NHCO-O-, or -NHCONH-. c is the integers of 2 to 8, and c' is the integers of 1 to 7. )



(wherein R10 and R11 are hydrogen atoms or straight-chained, branched, or cyclic alkyl groups having 1 to 8 carbons., R12 is a first-valued hydrocarbon group having 1 to 18 carbons, which may have the hetero atoms. R10, and R11, R10 and R12, or R11 and R12 may form the ring and when forming a ring, R10, R11, and R12 are straight-chained or branched alkylene group having 1 to 18, respectively. R13 is a tertiary alkyl group having 4 to 20 carbons, a trialkylsilyl group in which the said alkyl groups have 1 to 6 carbons respectively, an oxoalkyl group having 4 to 20, or the said general formula (5). a is the integer of 0 to 6.]

[Claim 4] A high molecular compound according to claim 3, characterized in that the bridge group having the C-O-C group expressed by a general formula (4a) or (4b) is the following general formula (4a'') or (4b'').

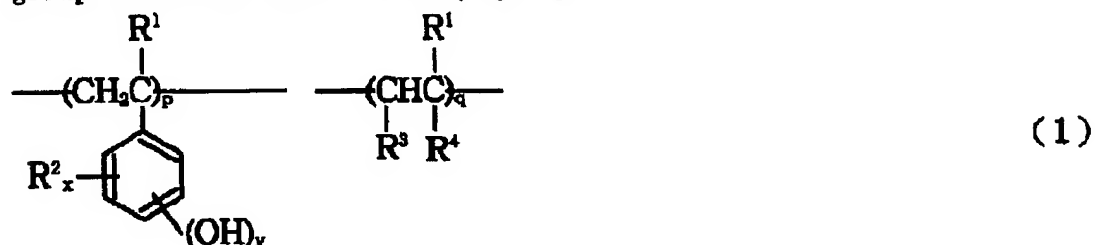


(wherein R7 and R8 are hydrogen atoms or straight-chained, branched, or cyclic alkyl groups having 1 to 8 carbons. Or R7 and R8 may form a ring and when forming a ring, R7 and R8 is straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 8 carbons. R9 is a straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 10 carbons and d is 0 or the integer of 1 to 5. A' is c"-valued, straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 20, alkyltolyl group, alkyltetrayl group, arylene group having 6 to 20 which may intervene the hetero atoms, and may be substituted by a hydroxyl group, a carboxyl group, a acyl group, or a fluorine atom. B is -CO-O-, -NHCO-O-, or -NHCONH-. c" is the integers of 2 to 4, and c'" is the integers of 1 to 3.)

[Claim 5] The chemical amplified positive-resist material characterized by containing (A) organic solvent, (B) the high-molecular-compound as a base resin, according to claims 1, 2, 3, or 4, (C) acid generator.

[Claim 6] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5, characterized by furthermore blending (D): A high molecular compound having 3,000-300,000 weight average molecular weight which has a repeating unit of the formula(1), in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group and/or a carboxyl group is partially substituted with one or

more kinds of an acid unstable group, and includes average 0-80 mol.% total amount of the acid unstable group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group.



(R1, R2, R3, R4, x, y, p, and q is the respectively same meaning as the above.)

[Claim 7] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5 or 6 characterized by furthermore blending (E): solution control agent.

[Claim 8] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5 to 7, characterized by furthermore blending (F): a basic compound as an additive.

[Claim 9] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5 to 8, characterized by furthermore blending (G): an aromatic compound which has the group shown by =C-COOH in a molecule as an additive.

[Claim 10] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5 to 9, characterized by furthermore blending (H): ultraviolet ray absorbent

[Claim 11] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5 to 10, characterized by furthermore blending (I): an acetylene alcohol derivative .

[0081] Moreover, in order to obtain the above-mentioned high molecular compound of mono dispersion especially although it can carry out using a well-known living anionic initiator when manufacturing the high molecular compound of this invention by living anionic polymerization, it is desirable to use an organometallic compound also in a living anionic initiator. As the above-mentioned organometallic compound, organic alkali metal, such as n-butyl lithium, sec-butyl lithium, tert-butyl lithium, sodium naphthalene, a naphthalene potassium, anthracene sodium, alpha-methyl-styrene tetramer disodium, a cumyl potassium, and cumyl cesium, etc. is mentioned, for example. In addition, the addition of a living anionic initiator is calculated from the relation of design molecular weight (the number of mols of = monomer weight / initiator).

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 10-265524

(43)公開日 平成 10年(1998)10月6日

(51)Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F 12/24			C08F 12/24	
8/00			8/00	
20/06			20/06	
20/12			20/12	
C03F 7/039	601		C03F 7/039	601
審査請求 未請求 請求項の数 11 F D (全 78頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平 10-17972

(22)出願日 平成 10年(1998)1月14日

(31)優先権主張番号 特願平 9-26026

(32)優先日 平 9 (1997)1月24日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 本海 清

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 修

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 聡

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

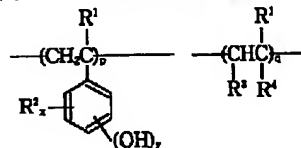
(74)代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子化合物及び化学増幅ボジ型レジスト材料

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、残りのフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基



(1)

により架橋され、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の0~80モル%であるMw1,000~500,000の高分子化合物。(R<sup>1</sup>はH又はCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>はアルキル基、R<sup>3</sup>はH、R<sup>4</sup>はエステル基、又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は結合して-COOCO-となる。x+y≤5、p+q=1、0<q/(p+q)≤0.9。)

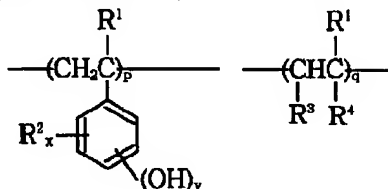
【効果】 感度、解像性、プラズマエッチング耐性、レジストパターンの耐熱性に優れ、パターンがオーバーハ

ング状になりにくく、寸法制御性に優れている。

1

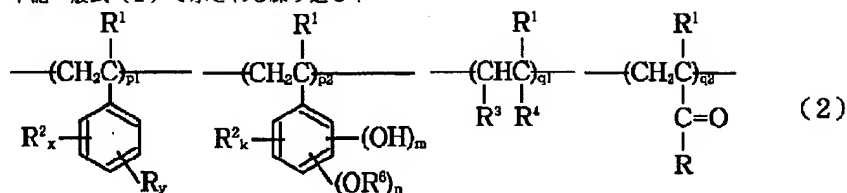
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>3</sup>は水素原子、R<sup>4</sup>は-COOR<sup>5</sup>(R<sup>5</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに結合し-COOCO-となっていてよい。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数であり、p、qは正の数であり、p+q=1、0<q/(p+q)≤0.9を満足する数である。)

【請求項2】 下記一般式(2)で示される繰り返し単



(式中、Rは水酸基又はOR<sup>6</sup>基を示し、少なくとも1個は水酸基である。R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>3</sup>は水素原子、R<sup>4</sup>は-COOR<sup>5</sup>(R<sup>5</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに結合し-COOCO-となっていてよい。R<sup>5</sup>は酸不安定基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。k、mは0又は正の整数、nは正の整数であり、k+m+n≤5を満足する数である。p<sub>1</sub>、p<sub>2</sub>は正数、q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>は0又は正数であるが、q<sub>1</sub>とq<sub>2</sub>が同時に0となることはなく、かつ0<p<sub>1</sub>/(p<sub>1</sub>+p<sub>2</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>)<0.8、

2

化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物。

【化1】

(1)

位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000～500,000の請求項1記載の高分子化合物。

【化2】

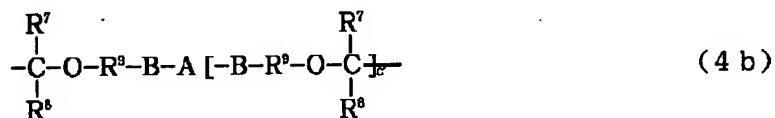
0<p<sub>2</sub>/(p<sub>1</sub>+p<sub>2</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>)<0.8、0<(p<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>)/(p<sub>1</sub>+p<sub>2</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>)<0.8、p<sub>1</sub>+p<sub>2</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>=1を満足する数である。)

【請求項3】 下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の一部の水素原子がとれて、その酸素原子が下記一般式(4a)又は(4b)で示されるC-O-C基を有する架橋基により分子内及び／又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000～500,000の請求項2記載の高分子化合物。

【化3】



20 【化4】



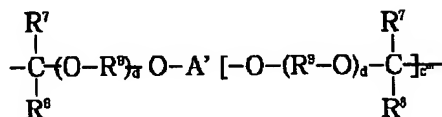
【化5】



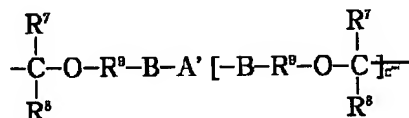
示し、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{10}$ と $R^{12}$ 又は $R^{11}$ と $R^{12}$ とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のア



ルキレン基を示す。R<sup>1</sup>は炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(5)で示される基を示す。aは0～6の整数である。)]

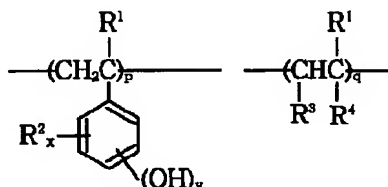


(4 a' ' ')



(4 b' ' ')

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>3</sup>は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1～5の整数である。A'は、c' ' ' 価の炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。c' ' ' は2～4、c' ' ' ' は1～3の整数である。)



(1)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、x、y、p、qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【請求項7】 更に、(E)：溶解制御剤を配合したことを特徴とする請求項5又は6記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項8】 更に、(F)：添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項5乃至7のいずれか1項記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項9】 更に、(G)：添加剤として分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする請求項5乃至8のいずれか1項記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項10】 更に、(H)：紫外線吸収剤を配合したことを特徴とする請求項5乃至9のいずれか1項記載

【請求項4】 一般式(4 a)又は(4 b)で示されるC-O-C基を有する架橋基が、下記一般式(4 a' ' ' )又は(4 b' ' ' )で示される請求項3記載の高分子化合物。

【化6】

【請求項5】 (A)：有機溶剤

(B)：ベース樹脂として請求項1、2、3又は4記載の高分子化合物

(C)：酸発生剤

20 を含有してなることを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項6】 更に、(D)：(B)成分とは別のベース樹脂として下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の水素原子を1種又は2種以上の酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重量平均分子量3,000～300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする請求項5記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

30 【化7】

の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項11】 更に、(I)：アセチレンアルコール誘導体を配合したことを特徴とする請求項5乃至10のいずれか1項記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が更に分子内及び／又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されていることを特徴とし、ベース樹脂としてレジスト材料に配合すると、露光前後のアルカリ溶解コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅ボジ型レジスト材料を与える高分子化合物及びこの高分子

化合物を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料（特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等記載）は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】このような化学増幅ポジ型レジスト材料としては、ベース樹脂、酸発生剤からなる二成分系、ベース樹脂、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解制御剤からなる三成分系が知られている。

【0005】例えば、特開昭62-115440号公報には、ポリ-4-tert-ブトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報には分子内にtert-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0006】更に、特開平6-100488号公報には、ポリ[3,4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,4-ビス(tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]等のポリヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

【0007】しかしながら、これらレジスト材料のベース樹脂は、酸不安定基を側鎖に有するものであり、酸不安定基がtert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基のように強酸で分解されるものであると、空気中の塩基性化合物と反応して失活する結果、酸不安定基の分解が起こりにくくなり、そのレジスト材料のパターン形状がT-トップ形状になり易い。一方、エトキシエチル基のようなアルコキシアルキル基は弱酸で分解されるため、空気中の塩基性化合物の影響は少ないが、露光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るという欠点を有したり、側鎖に嵩高い基を有

しているため、耐熱性が下がったり、感度及び解像度が満足できるものではないなど、いずれも問題を有しており、未だ実用化に至っていないのが現状であり、このためこれら問題の改善が望まれる。

【0008】また、より高い透過性及び基板への密着性の実現と基板までの据引き改善のため（メタ）アクリレートでの共重合体を使用したレジスト材料も報告されているが（特開平8-146610号公報）、この種のレジスト材料は耐熱性に問題があった。

- 10 【0009】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有し、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れた化学増幅ポジ型レジスト材料を与える高分子化合物及び該高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

【0010】

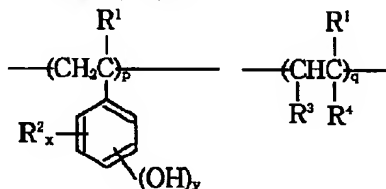
- 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法によって得られる重量平均分子量が1,000~500,000である分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋された1種又は2種以上の酸不安定基を有する下記の新規高分子化合物が、これをベース樹脂として用い、これに酸発生剤等を添加した化学増幅ポジ型レジスト材料、特に酸発生剤に加え、溶解制御剤を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料やこれに塩基性化合物を更に配合した化学増幅ポジ型レジスト材料とした場合、レジスト膜の溶解コントラストを高め、特に露光後の溶解速度を増大させること、更に、分子内に $\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する芳香族化合物を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料がレジストのPED安定性を向上させ、窒化膜基板上でのエッジラフネスを改善させること、また、アセチレンアルコール誘導体を配合することにより、塗布性、保存安定性を向上させ、高解像度、露光余裕度、プロセス適応性に優れ、実用性の高い、精密な微細加工に有利であり、超LSI用レジスト材料として非常に有効であることを知見した。

- 30 【0011】即ち、本発明は、下記の高分子化合物を提供する。

【1】下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不

- 50 安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノー

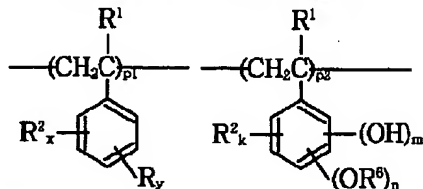
ル性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。



(1)

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^3$ は水素原子、 $R^4$ は $-COOR^5$  ( $R^5$ は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、 $R^3$ と $R^4$ は互いに結合し $-COOCO-$ となっていてよい。 $x$ は0又は正の整数、 $y$ は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数であり、 $p, q$ は正の数であり、 $p+q=1, 0 < q/(p+q) \leq 0.9$ を満足する数である。)

【0013】 [11] 下記一般式(2)で示される繰り



(式中、 $R$ は水酸基又は $OR^6$ 基を示し、少なくとも1個は水酸基である。 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^3$ は水素原子、 $R^4$ は $-COOR^5$  ( $R^5$ は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、 $R^3$ と $R^4$ は互いに結合し $-COOCO-$ となっていてよい。 $R^6$ は酸不安定基を示す。 $x$ は0又は正の整数、 $y$ は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。 $k, m, n$ は0又は正の整数、 $k+m+n \leq 5$ を満足する数である。 $p_1, p_2$ は正数、 $q_1, q_2$ は0又は正数であるが、 $q_1$ と $q_2$ が同時に0となることはなく、かつ $0 < p_1/(p_1+p_2+q_1+q_2) < 0.8, 0 < p_2/(p_1+p_2+q_1+q_2) < 0.8, 0 <$

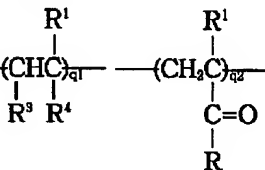
【0012】

【化8】

返し単位を有する高分子化合物の $R$ で示されるフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間で $C-O-C$ 基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000~500,000の[1]記載の高分子化合物。

20 【0014】

【化9】



(2)

$(p_1+q_2)/(p_1+p_2+q_1+q_2) < 0.8, p_1+p_2+q_1+q_2=1$ を満足する数である。)

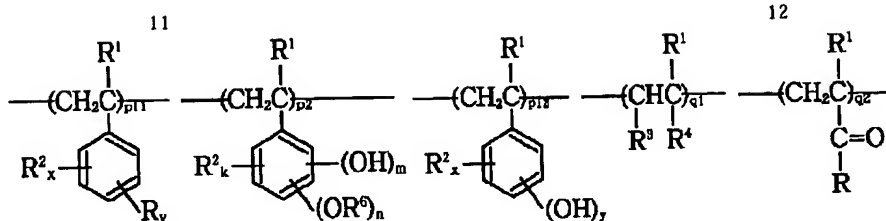
30

【0015】 [11] 下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の $R$ で示されるフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子がとれて、その酸素原子が下記一般式(4a)又は(4b)で示される $C-O-C$ 基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000~500,000の[11]記載の高分子化合物。

40

【0016】

【化10】



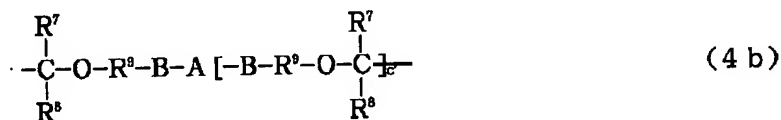
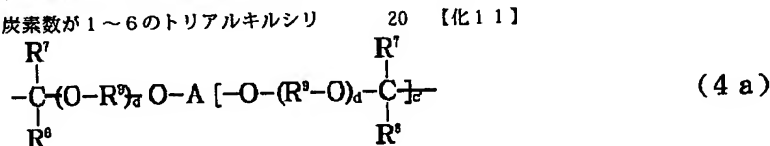
(3)

〔式中、Rは水酸基又はOR<sup>6</sup>を示し、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示す。R<sup>3</sup>は水素原子、R<sup>4</sup>は-COOR<sup>5</sup>（R<sup>5</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基）又は炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに結合し-COOCO-となっていてよい。R<sup>6</sup>は下記一般式(5)で示される基、下記一般式(6)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリ

ル基又は炭素数4～20のオキソアルキル基である。p<sub>11</sub>、p<sub>12</sub>、p<sub>2</sub>は正数、q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>は0又は正数であるが、q<sub>1</sub>とq<sub>2</sub>が同時に0となることはなく、かつ0 < p<sub>11</sub> / (p<sub>11</sub> + p<sub>12</sub> + p<sub>2</sub> + q<sub>1</sub> + q<sub>2</sub>) < 0.8、0 < p<sub>2</sub> / (p<sub>11</sub> + p<sub>12</sub> + p<sub>2</sub> + q<sub>1</sub> + q<sub>2</sub>) < 0.8、0 < (p<sub>11</sub> + p<sub>12</sub> + q<sub>2</sub>) / (p<sub>11</sub> + p<sub>12</sub> + p<sub>2</sub> + q<sub>1</sub> + q<sub>2</sub>) < 0.8、p<sub>11</sub> + p<sub>12</sub> + p<sub>2</sub> + q<sub>1</sub> + q<sub>2</sub> = 1を満足する数である。x、y、k、m、nはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0017】

【化11】



〔式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>9</sup>は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1～10の整数である。Aは、c個の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、

これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。cは2～8、eは1～7の整数である。)

【0018】

【化12】



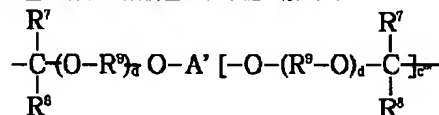
(R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R<sup>12</sup>は炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1個の炭化水素基を示し、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、R<sup>10</sup>とR<sup>12</sup>又はR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>とは環を

形成していてもよく、環を形成する場合、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>13</sup>は炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシ

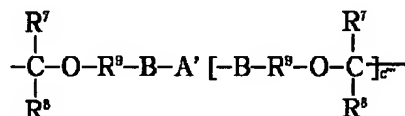
13

リル基、炭素数 4～20 のオキソアルキル基又は上記一般式 (5) で示される基を示す。a は 0～6 の整数である。)]

【0019】 [IV] 一般式 (4a) 又は (4b) で示される C-O-C 基を有する架橋基が、下記一般式 (4



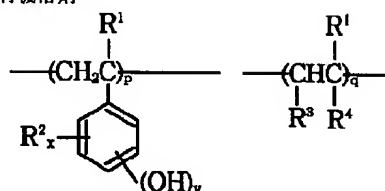
(4 a' ' ')



(4 b' ' ')

(式中、R'、R<sup>8</sup> は水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R' と R<sup>8</sup> とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R'、R<sup>8</sup> は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>9</sup> は炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、d は 0 又は 1～5 の整数である。A' は、c' ' 価の炭素数 1～20 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数 6～30 のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。B は -CO-O-、-NHCO-O- 又は -NHCONH- を示す。c' ' は 2～4、c' ' ' は 1～3 の整数である。)

[V] (A) : 有機溶剤



(1)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、x、y、p、q はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0023】 [VII] 更に、(E) : 溶解制御剤を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

[VIII] 更に、(F) : 添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

[IX] 更に、(G) : 添加剤として分子内に ≡C-COOH で示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

[X] 更に、(H) : 紫外線吸収剤を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

[XI] 更に、(I) : アセチレンアルコール誘導体を

14

a' ' ' ) 又は (4 b' ' ' ) で示される [III] 記載の高分子化合物。

【0020】

【化13】

(B) : ベース樹脂として上記 [I]、[II]、[III]、又は [IV] 記載の高分子化合物

(C) : 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【0021】 [VI] 更に、(D) : (B) 成分とは別のベース樹脂として下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の水素原子を 1 種又は 2 種以上の酸不安定基により全体として平均 0 モル % 以上 80 モル % 以下の割合で部分置換した重量平均分子量 3,000～300,000 の高分子化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【0022】

【化14】

配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【0024】 ここで、上記のような高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、この高分子化合物は、特に C-O-C 基を有する架橋基によって架橋されているため、溶解阻止性が大きく、露光後の溶解コントラストも大きいという利点を有している。

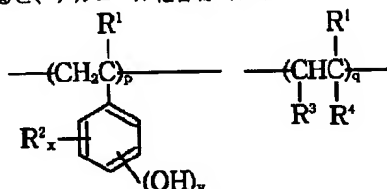
【0025】 即ち、側鎖にアルコキシアルキル基が単独に付加したポリマーの場合、弱い酸により脱離反応が進行することから T-トップ形状にはなり難いが、上述したように酸に対して敏感であるために露光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細という欠点がある。また、アルカリに対する溶解阻止効果が

低いために、溶解コントラストを得るには高置換率体を使用しなければならず、耐熱性に欠けるという欠点を有するものである。一方、フェノール性水酸基の側鎖を *tert*-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーの場合、これをレジスト材料に配合すると、アルカリ溶解阻止性は良くなり、低置換率で溶解コントラストが得られたり、耐熱性が良いという長所を有しているが、脱離させてアルカリ可溶性にするためにはトリフルオロメタンスルホン酸等の強い酸を発生させる酸発生剤が必要であり、そのような酸を使用すると上述したように *T*-トップ形状になり易いという欠点を有するものとなる。

【0026】このようなポリマーに対して、上述したようにフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応によって得られる分子内及び／又は分子間で  $C-O-C$  基を有する架橋基で架橋させた高分子化合物を用いたレジスト材料は、主鎖に（メタ）アクリレート単位を含み、側鎖をアセタール基で保護したポリマーにおける耐熱性が低いという欠点、*tert*-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーにおける *T*-トップ形状を形成し易いという欠点を解消するものである。

【0027】一方、本発明の高分子化合物の効果として、本発明の高分子化合物は酸に不安定である  $C-O-C$  基を有する架橋基によって架橋され、酸不安定基によって保護されているため、レジスト膜の未露光部における重量平均分子量及びアルカリ現像液に対する溶解性が変化することはないが、レジスト膜の露光部の重量平均分子量は、発生した酸による分解を経て、更には酸不安定基の脱離を伴って架橋基及び酸不安定基によって保護する前のアルカリ可溶性ベース樹脂の重量平均分子量に戻るため、アルカリ溶解速度が未露光部に比べ大きく増大することから溶解コントラストを高めることができ、結果として高解像度化が達成できるものである。

【0028】また、 $C-O-C$  基を有する架橋基が酸によって分解されると、アルコール化合物（ジオール、ト



【0034】ここで、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$  は炭素数 1～8、好ましくは 1～5、より好ましくは 1～3 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等を例示できる。 $R^3$  は水素原子、 $R^4$  は  $-COOR^1$  ( $R^1$  は水素原子又は炭

リオール、ポリオール化合物等）が生成されるが、その親水性基によりアルカリ現像液との親和性が向上し、結果として高解像度化が達成できる。

【0029】更に、レジスト材料を設計するに当たり、酸発生剤、添加剤の選択及び添加量の設定により、様々なアルカリ溶解速度の高分子化合物を必要とし、更にその高分子化合物の製造の再現性が要求されるが、上記高分子化合物を用いることにより酸不安定基及び架橋基の選択の制約及び置換基比率の制約を受けずに設計することが可能である。

【0030】即ち、上記高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ボジ型レジスト材料は、*T*-トップ形状になり易い、パターン形状が細る、耐熱性に欠けるという問題が従来のものより極めて少なく、レジスト膜の溶解コントラストを高めることが可能であり、結果的に高感度及び高解像性を有し、かつパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを組成により任意に行うことが可能であり、プロセス適応性、再現性にも優れた化学増幅ボジ型レジスト材料となるものである。

【0031】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の新規高分子化合物は、1 種又は 2 種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が、更に分子内及び／又は分子間で  $C-O-C$  基を有する架橋基により架橋されている重量平均分子量が 1,000～500,000 の高分子化合物である。

【0032】上記高分子化合物は、下記一般式（1）で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間で  $C-O-C$  基を有する架橋基により架橋されている高分子化合物である。

【0033】

【化 15】

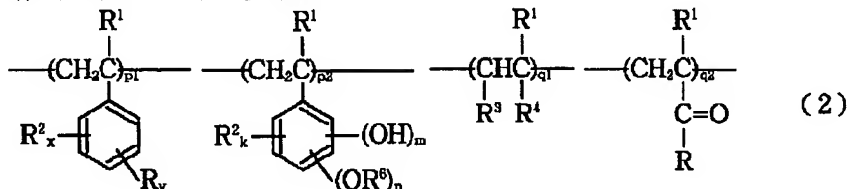
(1)

素数 1～8 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基）又は炭素数 1～5 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*tert*-ブチル基等）、ハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素、フッ素）もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、 $R$  と  $R^1$  は互いに結合し  $-COOCOR^1-$  となっていてよい。また、 $x$  は 0 又は正の整数、 $y$  は正の整数であり、 $x+y \leq 5$  を満足するものであるが、 $y$  は 1～3、特に

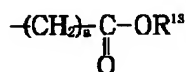
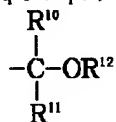
17

1～2であることが好ましい。p、qは正の数であり、 $p+q=1$ 、 $0 < q/(p+q) \leq 0.9$ を満足する数である。

【0035】本発明の高分子化合物は、具体的には、下記一般式（2）で示される繰返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしく



(式中、R は水酸基又はOR<sup>-</sup>基を示し、少なくとも1個は水酸基である。R<sup>+</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>\*</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアシル基を示す。R<sup>o</sup>は水素原子、R<sup>'</sup>は-COOR<sup>+</sup>(R<sup>+</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアシル基)又は炭素数1～5のアシル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R<sup>+</sup>とR<sup>'</sup>は互いに結合し-COOCO-となっていてよい。R<sup>\*</sup>は酸不安定基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。k、mは0又は正の整数、nは正の整数であり、k+m+n≤5を満足する数である。p<sub>1</sub>、p<sub>2</sub>は正数、q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>は0又は正数であるが、q<sub>1</sub>とq<sub>2</sub>が同時に0となることはない。p<sub>1</sub>+p<sub>2</sub>=p、q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>=qであり、0<p<sub>1</sub>/  
(p<sub>1</sub>+p<sub>2</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>)<0.8、0<p<sub>2</sub>/(p



(R<sup>1'</sup>、R<sup>1''</sup>は水素原子又は炭素数1~8、好ましくは1~6、より好ましくは1~5の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R<sup>1'''</sup>は炭素数1~18、好ましくは1~10、より好ましくは1~8の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、R<sup>1'</sup>とR<sup>1''</sup>、R<sup>1''</sup>とR<sup>1'''</sup>又はR<sup>1'</sup>とR<sup>1'''</sup>とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、R<sup>1''</sup>、R<sup>1'''</sup>、R<sup>1'''</sup>はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10、より好ましくは1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>1'''</sup>は炭素数4~20、好ましくは4~15、より好ましくは4~10の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20、好ましくは4~15、より好ましくは4~10のオ

18

はハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されている高分子化合物とすることができる。

【0036】

【化 1 6】

$1 + p + 2 + q + 1 + q + 2 < 0.8$ ,  $0 < (p + 1 + q + 2)$   
 $\wedge (p + 1 + p + 2 + q + 1 + q + 2) < 0.8$ ,  $p + 1 + p + 2 +$   
 $q + 1 + q + 2 = 1$  を満足する数である。なお、 $p$ 、 $q$  は上  
 記の通りである。)

【0037】ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ の具体例、及び $y$ の好適範囲は上述した通りであり、 $n$ は1～2、 $m$ は0～1であることが好ましい。

【００３８】上記フェノール性水酸基の水素原子と置換される酸不安定基或いは  $R'$  の酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式（５）、（６）で示される基、炭素数４～２０の３級アルキル基、各アルキル基の炭素数が１～６のトリアルキルシリル基又は炭素数４～２０のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0039】

【化 1 7】

(5)

(6)

キソアルキル基又は上記一般式(5)で示される基を示す。aは0～6の整数である。)

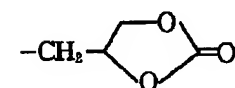
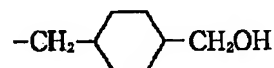
40 【0040】R<sup>11</sup>、R<sup>11</sup>の炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、R<sup>12</sup>で説明したものと同様の基が挙げられる。

【0041】R<sup>11</sup>としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子が介在した或いは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示さ

れるようなアルキル基等の基を挙げることができる。

【0042】

【化18】

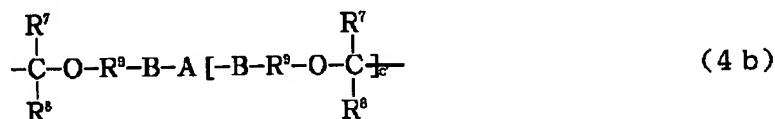
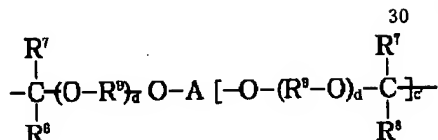


【0043】また、R<sup>1</sup>の炭素数4~20の3級アルキル基としては、tert-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

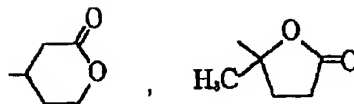
【0044】各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチル基等が挙げられ、炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基等が挙げられる。

【0045】

【化19】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>3</sup>は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1~10の整数である。Aは、c個の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基(好ましくは炭素数1~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、又は炭素



【0046】上記式(5)で示される酸不安定基とし

て、具体的には、例えば1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチル-エチル基等の直鎖状もしくは分岐状アセタール基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基等が挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が挙げられる。一方、上記式(6)の酸不安定基として、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフランオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0047】更に、上記C-O-C基を有する架橋基としては、下記一般式(4a)又は(4b)で示される基を挙げることができる。

【0048】

【化20】

数6~30のアリーレン基)を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。cは2~8、c'は1~7の整数である。)

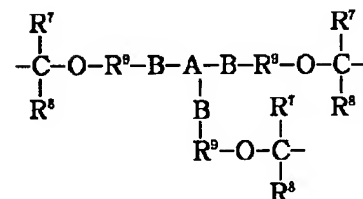
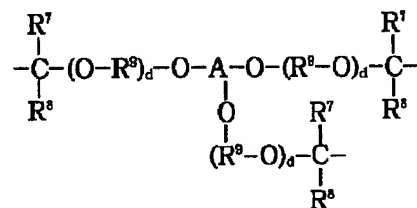
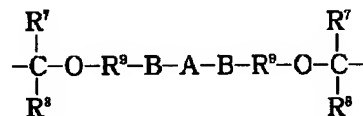
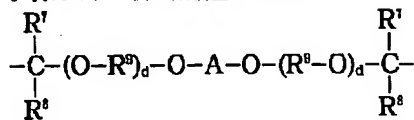
【0049】ここで、炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上述したものと同様のものを例示することができる。なお、Aの具体例は後述す

る。この架橋基(4a)、(4b)は、後述するアルケ

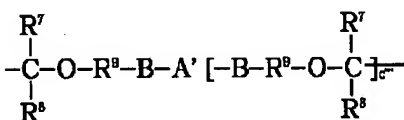
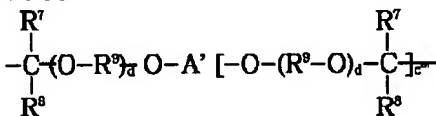


ニルエーテル化合物、ハロゲン化アルキルエーテル化合物に由来する。

【0050】架橋基は、上記式(4a)、(4b)の $c'$ の値から明らかなように、2価に限られず、3価～8価の基でもよい。例えば、2価の架橋基としては、下



なお、好ましい架橋基は下記一般式(4a''')又は(4b''')である。



(式中、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}^{\text{a}}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 $\text{R}'$ と $\text{R}^{\text{a}}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $\text{R}'$ 、 $\text{R}^{\text{a}}$ は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $\text{R}^{\text{a}}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 $d$ は0又は1～5の整数である。 $\text{A}'$ は、 $c'$  価の炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のア

記式(4a')、(4b')、3価の架橋基としては、下記式(4a'')、(4b'')で示されるものが挙げられる。

【0051】

【化21】

(4a')

(4b')

(4a'')

(4b''')

【0052】

【化22】

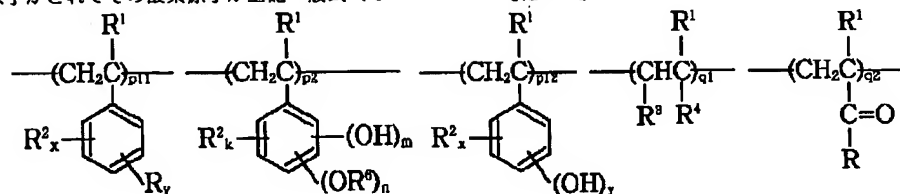
(4a''')

(4b''')

ルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 $\text{B}$ は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHC}$  ONH-を示す。 $c'$  は2～4、 $c''$  は1～3の

整数である。)

【0053】本発明に係る高分子化合物としては、具体的な例として、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基の水素原子がとれてその酸素原子が上記一般式(4



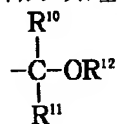
(3)

(式中、Rは水酸基又はOR<sup>6</sup>を示し、少なくとも1個は水酸基である。R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示す。R<sup>3</sup>は水素原子、R<sup>4</sup>は-COOR<sup>6</sup>(R<sup>6</sup>は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに結合し-COOCO-となっていてよい。R<sup>6</sup>は下記一般式(5)で示される基、下記一般式(6)で示される基、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基又は炭素数4~20のオキ

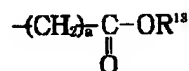
ソアルキル基である。p<sub>11</sub>、p<sub>12</sub>、p<sub>2</sub>は正数、q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>は0又は正数であるが、q<sub>1</sub>とq<sub>2</sub>が同時に0となることはない。p<sub>11</sub>+p<sub>12</sub>=p<sub>1</sub>であり、p<sub>11</sub>+p<sub>12</sub>+p<sub>2</sub>=p、q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>=qであり、0<p<sub>11</sub>/(p<sub>11</sub>+p<sub>12</sub>+p<sub>2</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>)<0.8、0<p<sub>2</sub>/(p<sub>11</sub>+p<sub>12</sub>+p<sub>2</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>)<0.8、0<(p<sub>11</sub>+p<sub>12</sub>+q<sub>2</sub>)/(p<sub>11</sub>+p<sub>12</sub>+p<sub>2</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>)<0.8、p<sub>11</sub>+p<sub>12</sub>+p<sub>2</sub>+q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>=1を満足する数である。x、y、k、m、nはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0055】

【化24】



(5)



(6)

(R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R<sup>12</sup>は炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、R<sup>10</sup>とR<sup>12</sup>又はR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>13</sup>は炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(5)で示される基を示す。aは0~6の整数であ

る。)

【0056】ここで、R、R<sup>1</sup>~R<sup>11</sup>、b、x、y、k、m、n、aの具体例、好適範囲は上記の通りである。

【0057】p<sub>11</sub>、p<sub>12</sub>、p<sub>2</sub>、q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>は上述した数を示すが、より好ましくは、p<sub>11</sub>、p<sub>12</sub>、p<sub>2</sub>、q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>の値は下記の通りである。

【0058】

【数1】

25

$$0 < \frac{p11}{p11+p12+p2+q1+q2} \leq 0.4, \text{ 特に } 0.002 \leq \frac{p11}{p11+p12+p2+q1+q2} \leq 0.2$$

$$0.4 < \frac{p12}{p11+p12+p2+q1+q2} < 0.8, \text{ 特に } 0.5 \leq \frac{p12}{p11+p12+p2+q1+q2} \leq 0.7$$

$$0 < \frac{p2}{p11+p12+p2+q1+q2} \leq 0.6, \text{ 特に } 0.1 \leq \frac{p2}{p11+p12+p2+q1+q2} \leq 0.4$$

$$0 \leq \frac{q1}{p11+p12+p2+q1+q2} \leq 0.5, \text{ 特に } 0 \leq \frac{q1}{p11+p12+p2+q1+q2} \leq 0.3$$

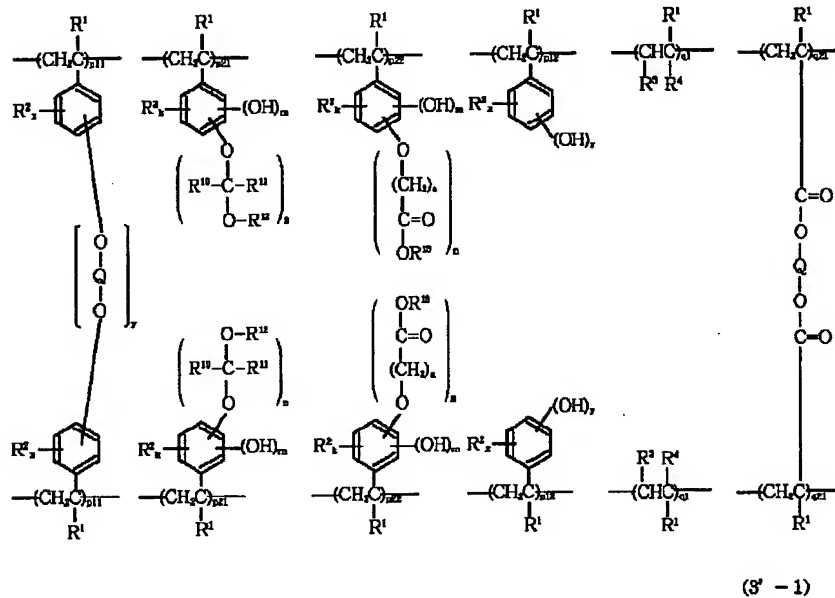
$$0 \leq \frac{q2}{p11+p12+p2+q1+q2} \leq 0.3, \text{ 特に } 0 \leq \frac{q2}{p11+p12+p2+q1+q2} \leq 0.2$$

26

【0059】この高分子化合物の例としては、下記式  
(3'-1) ~ (3'-4) で示されるものを挙げること  
ができる。

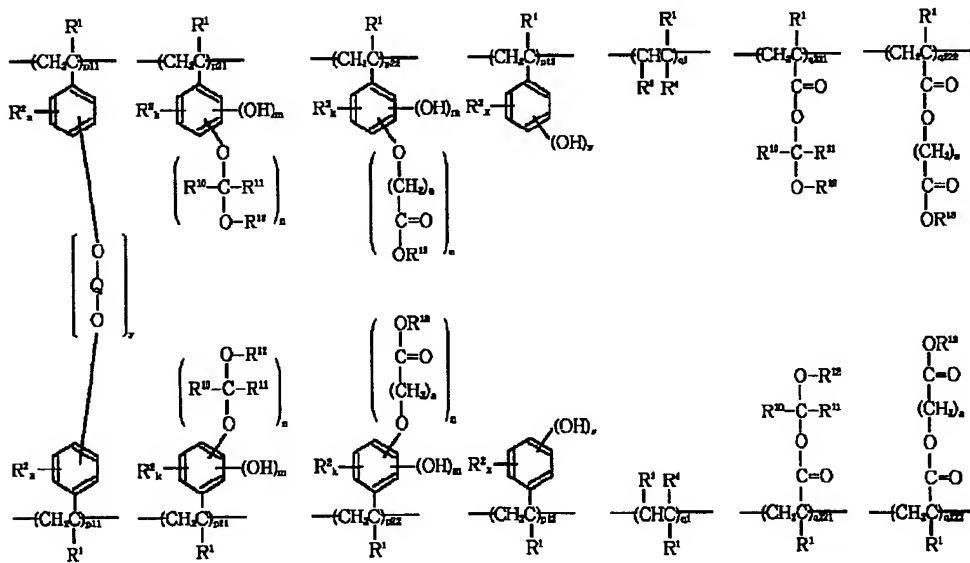
【0060】

【化25】

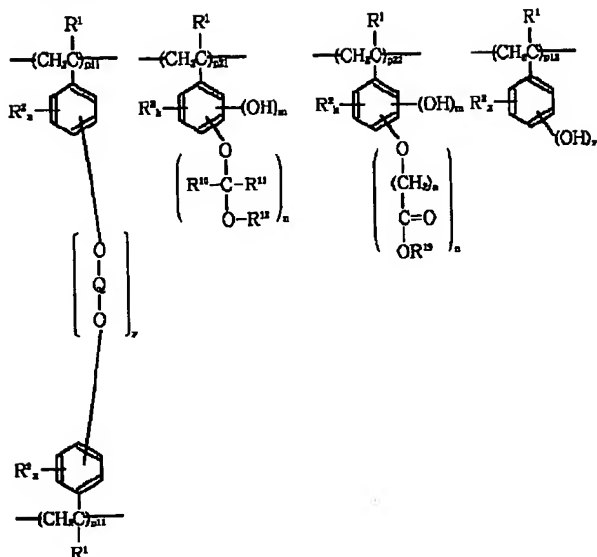


【0061】

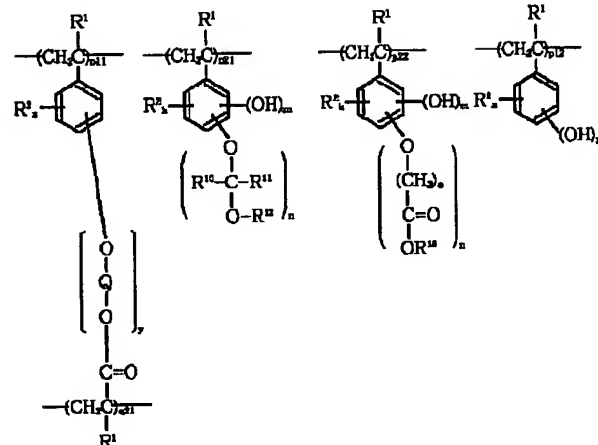
【化26】



【0062】



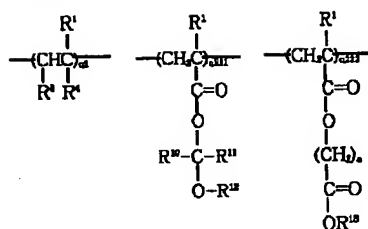
【0063】



【0064】上記式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 、 $p11$ 、 $p12$ 、 $q1$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $k$ 、 $m$ 、 $n$ は上記と同様の意味を示す。 $p21$ 、 $p22$ は正数、 $q21$ 、 $q22$ は0又は正数であり、 $p21 + p22 = p2$ 、 $q21 + q22 = q2$ を満足する数である。

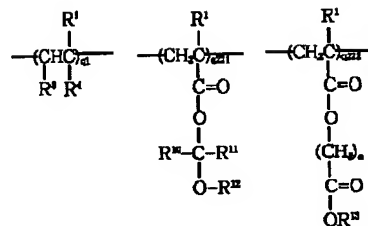
【0065】この場合、 $p11$ 、 $q21$ はそれぞれ架橋基を有する単位の割合を示し、 $p2 (= p21 + p22)$ 、 $q2 (= q21 + q22)$ はそれぞれ酸不安定基を有する割合を示すが、 $(p21 + q21) / (p21 + p22 + q21 + q22)$ は好ましくは0.1~1、より好ましくは0.5~1、更に好ましくは0.7~1である。また、 $Q$ はC-O-C基を有する架橋基、典型的には上記式(4a)又は(4b)で示される架橋基、特に式(4a')、(4b')や(4a'')、(4b'')、好ましくは(4a''')、(4b''')で示される架橋基である。この場合、架

【化27】



(3'-3)

【化28】

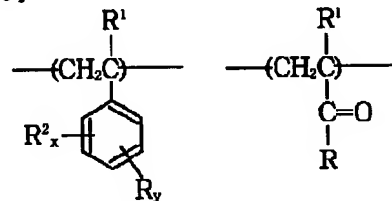


(3'-4)

橋基が3個以上の場合、上記式(3)において、下記の単位の3個以上に $Q$ が結合したものとなる。

【0066】

【化29】



40

【0067】なお、式(3'-1)、(3'-2)は分子間結合、式(3'-3)、(3'-4)は分子内結合をしている状態を示し、これらはそれぞれ単独で又は混在していてもよい。本発明の高分子化合物は、そのフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の一部の水素原子が酸不安定基及び上記C-O-C基を有する架橋基で置換されているものであるが、より好ましくは、酸

50

不安定基と架橋基との合計が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体に対して平均0モル%を超え80モル%以下、特に2~50モル%であることが好ましい。

【0068】この場合、式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体に対するC-O-C基を有する架橋基の割合は平均0モル%を超え80モル%以下、特に0.2~20モル%が好ましい。0モル%となると、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、架橋基の長所を引き出すことができなくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えると、架橋しすぎてゲル化し、アルカリに対して溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。

【0069】式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体に対する酸不安定基の割合は、平均0モル%を超え80モル%以下、特に10~50モル%が好ましい。0モル%になるとアルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えるとアルカリに対する溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に現像液との親和性が低くなり、解像性が劣る場合がある。

【0070】なお、C-O-C基を有する架橋基及び酸不安定基はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。本発明の高分子化合物において、C-O-C基を有する架橋基及び酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。

【0071】また、本発明の化合物はヒドロキシステレン(メタ)アクリレート共重合体であり、好ましくは $q_1 + q_2 (=q)$ 、即ち(メタ)アクリレート単位の割合が $p_1 + p_2 + q_1 + q_2$ 或いは $p_{11} + p_{12} + p_2 + q_1 + q_2 (=p+q)$ 全体に対して0モル%を超え90モル%以下、特に2~60モル%であることが好ましい。

【0072】この場合、 $q_1 + q_2 (=q)$ の割合が0モル%となると、光の透過性及び基板への密着性の向上と基板上での掘引き改善の長所を引き出すことができな

くなり、解像度が悪くなる。一方、 $q_1 + q_2 (=q)$ の割合が90モル%を超えると耐熱性及びドライエッチング耐性が低下する。

【0073】本発明の高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が、1,000~500,000、好ましくは3,000~30,000である必要がある。重量平均分子量が1,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、500,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が劣化してしまうからである。

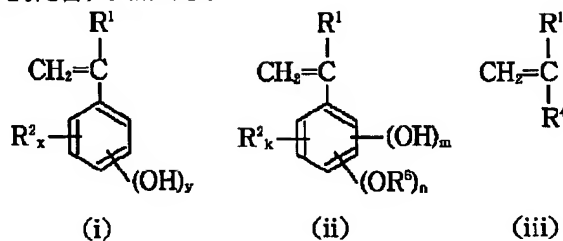
10 【0074】更に、本発明の高分子化合物において、架橋される前のベース樹脂の分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために架橋数の設計が難しく、同じ性能を持ったレジスト材料を製造するのが困難となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、分子量分布が1.0~1.5、特に1.0~1.3と狭分散であることが好ましい。ただし、これらに限定されるものではなく、分子量分布が1.5より大きいものを使用することも勿論可能である。

20 【0075】次に、本発明の高分子化合物の製造方法につき説明する。まず、上記一般式(1)或いは一般式(2)の化合物は、例えば下記一般式(i)、(i1)、(i11)で示されるモノマーをラジカル重合又はリビングアニオン重合することにより得ることができる。

【0076】ここで、特にパターンルールが微細化されたレジスト材料に適用する場合は、上記の理由から単分散であることが望ましく、単分散の高分子化合物を得るには、一般的にラジカル重合等で重合した広い分子量分布を持ったポリマーを分別して単分散にする方法、リビングアニオン重合で単分散とする方法が採用できるが、前者の分別を行う方法は工程が複雑となるため、後者のリビングアニオン重合が好適に用いられる。なお、共重合体の中ではリビングアニオン重合が不可能なモノマーもあるので、ラジカル重合が好適に用いられる共重合体もある。

【0077】

40 【化30】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $k$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0078】本発明の高分子化合物をラジカル（共）重合によって得る場合、具体的には、まず重合開始剤を用いて上記式（I）のモノマーのラジカル重合を通常の方法で行う。この場合、重合開始剤としては、通常使用されているものを通常量で使うことができるが、有機過酸化物、特に10時間半減期で40～90℃の有機過酸化物（例えばラウロイルパーオキシド等）がより好適に用いられる。

【0079】また、上記ラジカル重合は有機溶媒中で行うことが好ましい。用いられる有機溶媒としては、具体的に芳香族炭化水素、環状エーテル、脂肪族炭化水素溶媒（例えばベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等）やこれらの混合溶媒が挙げられるが、特にアセトンを使用することが好ましい。有機溶媒の使用量は通常モノマー濃度で10～50重量%が好ましい。

【0080】ラジカル重合条件は適宜調整し得るが、有機過酸化物の10時間半減期より20～50℃高い温度で3～10時間反応させることが好ましい。

【0081】また、本発明の高分子化合物をリビングアニオン重合で製造する場合、公知のリビングアニオン重合開始剤を用いて行うことができるが、特に単分散の上記高分子化合物を得るには、リビングアニオン重合開始剤の中でも有機金属化合物を用いることが好ましい。上記有機金属化合物としては、例えばn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、ナフタレンカリウム、アントラセンナトリウム、α-メチルスチレンテトラマーナトリウム、クミルカリウム、クミルセシウム等の有機アルカリ金属等が挙げられる。なお、リビングアニオン重合開始剤の添加量は、設計分子量（＝モノマー重量／開始剤のモル数）の関係から計算される。

【0082】上記リビングアニオン重合は、一般に有機溶媒中で行われる。用いられる有機溶媒としては、上記ラジカル重合の場合と同様の溶媒が挙げられるが、特にテトラヒドロフランを使用することが好ましい。

【0083】重合に供するモノマーの濃度は1～30重量%が適切であり、反応は高真空下又はアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で撹拌して行うことが望ましい。反応温度は-78℃から使用する反応溶液の沸点温度まで任意に選択することができるが、特にテトラヒドロフラン溶媒では-78℃～0℃、ベンゼン溶媒を用いた場合には室温が好ましい。

【0084】重合反応は約10分～7時間とすることができ、重合反応の停止は、例えばメタノール、水、メチルプロマイド等の停止剤を反応系に添加することにより行うことができる。

【0085】上記リビングアニオン重合反応は、モノマーが100%反応し、分子量を適宜調節することができるので、得られたポリマーの分子量分布が単分散（ $M_w/M_n = 1.0 \sim 1.5$ ）となり得るものである。

【0086】上記式（I）、（II）、（III）で示されるモノマーをリビングアニオン重合させた後、加水分解し、更に加水分解によって生じた水酸基を部分的に酸不安定基で化学反応により保護することによって式

（1）又は式（2）の高分子化合物を製造することができる。

【0087】なお、高分子化合物の分子構造は赤外吸収（IR）スペクトル及び<sup>1</sup>H-NMRスペクトルによって容易に確認することができ、重量平均分子量分布の評価はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって行うことができる。

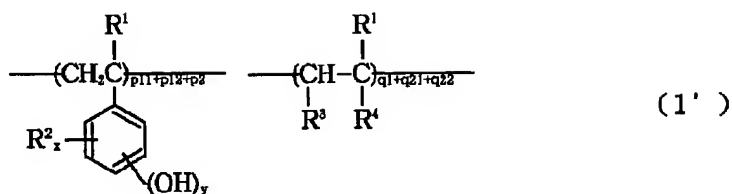
【0088】本発明の高分子化合物を製造する方法としては、上記の重合方法により得られた高分子化合物のフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基に一般式（5）で示される酸不安定基を導入し、単離後、アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び／又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋させる方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び／又は分子間でC-O-Cで示される基により架橋させ、単離後、一般式（5）で示される酸不安定基を導入する方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式（5）で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が挙げられるが、アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式（5）で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が好ましい。また、これによって得られた高分子化合物に、必要に応じて一般式（6）で示される酸不安定基、3級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等の導入を行うことも可能である。

【0089】具体的には、第1方法として、式（1'）で示される繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式（I）又は（II）で示されるアルケニルエーテル化合物と、下記一般式（5a）で示される化合物を用いる方法、第2方法として、式（1'）で示される繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式（VII）又は（VIII）で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物と、下記一般式（5b）で示される化合物を用いる方法が挙げられる。

【0090】

【化31】

33  
第1方法



【0091】ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $x$ 、 $y$ 及び $p11$ 、 $p12$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ は上記と同様の意味を示し、 $p11+p12+p2+q1+q2=1$ である。また、 $\text{R}^{10a}$ 、 $\text{R}^{11}$ は水素原子又は炭素数1～7の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

【0092】更に、式(I)又は(II)で示されるビニルエーテル化合物において、Aはc価(cは2～8を示す)の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示し、 $\text{R}^3$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示し、 $d$ は0又は1～10の整数を示す。

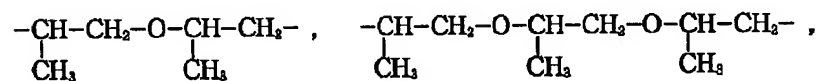
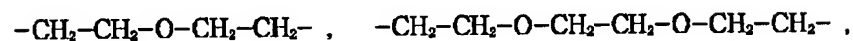
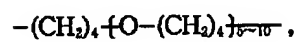
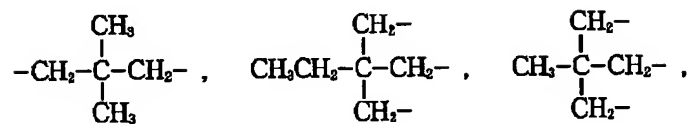
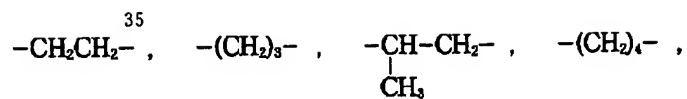
【0093】具体的には、Aのc価の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基としては、好ま

しくは炭素数1～50、特に1～40のO、NH、N(CH<sub>3</sub>)、S、SO<sub>2</sub>等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数6～50、特に6～40のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離したc'価(c'は3～8の整数)の基が挙げられ、更にc価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

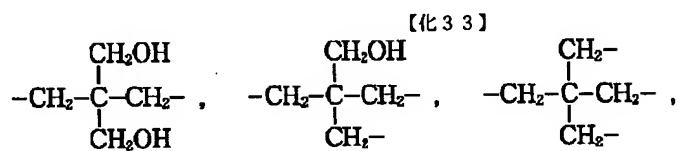
【0094】具体的に例示すると、Aとして下記のものが挙げられる。

【0095】

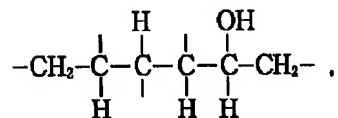
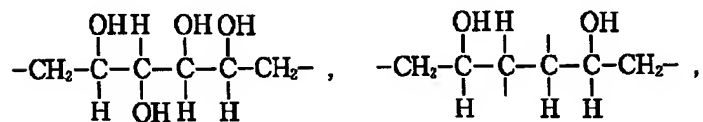
【化32】



【 0 0 9 6 】



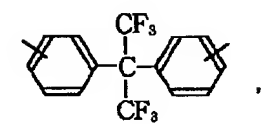
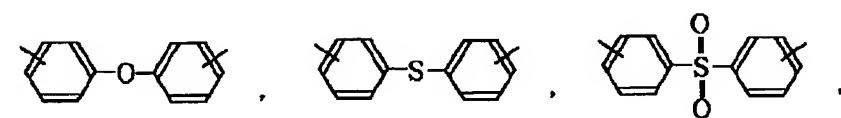
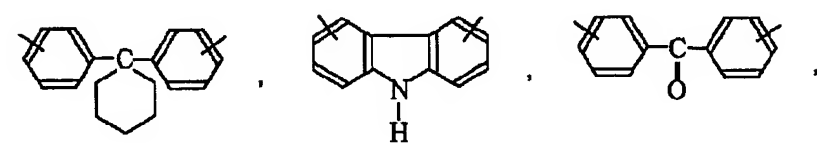
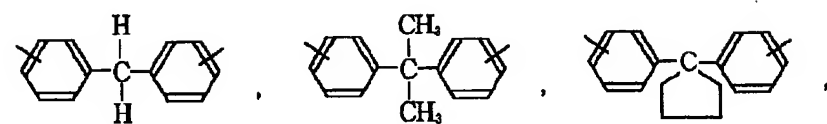
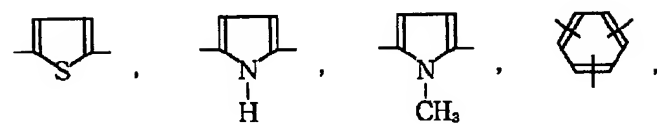
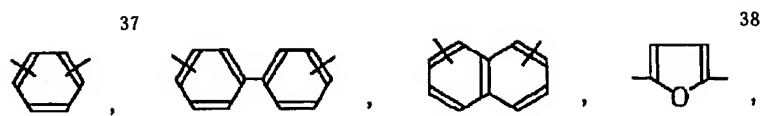
【化 3 3】



【 0 0 9 7 】

【化 3 4】

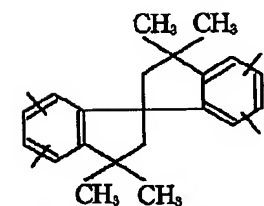
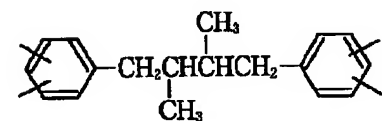
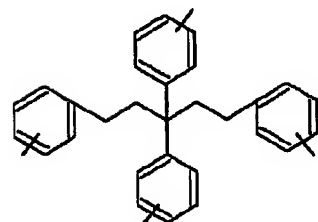
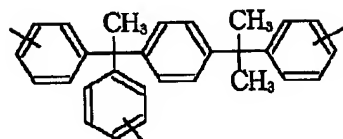
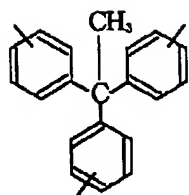




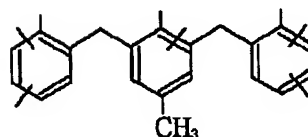
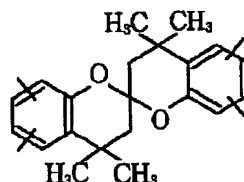
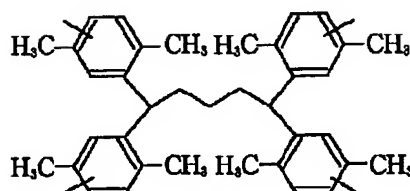
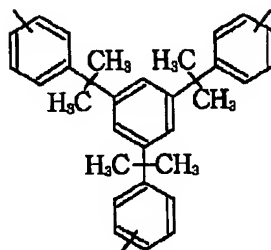
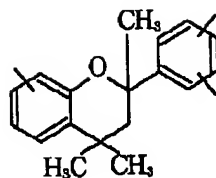
【 0 0 9 8 】

【 化 3 5 】

39



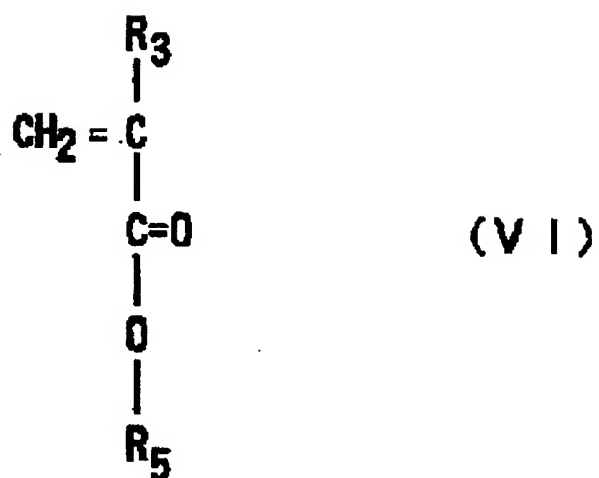
40



【0099】一般式 (I) で示される化合物は、例えば、Stephen. C. Lapin, Polymer s Paint Colour Journal. 17 9 (4237)、321 (1988) に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。

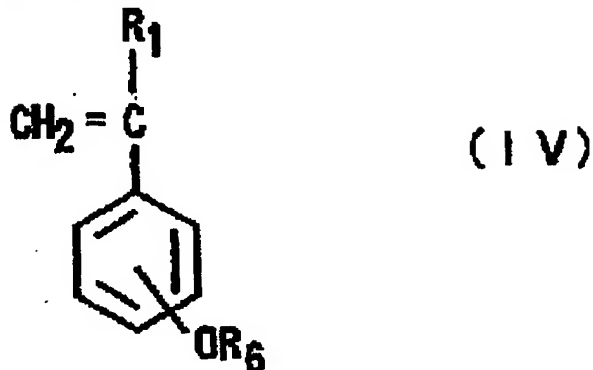
【0100】式 (I) の化合物の具体例として、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコ-

ルジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコ-  
50 ルジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニル

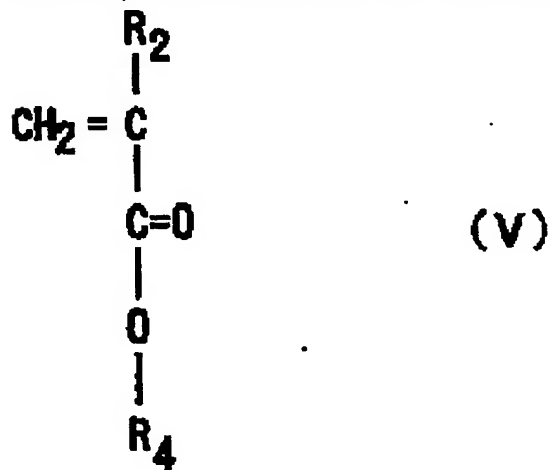


(wherein R<sub>3</sub> is a hydrogen atom or a methyl group independently respectively, and R<sub>5</sub> is optionally substituted alicyclic group having 7 to 15 carbons, or alkyl group having said alicyclic group.), then the saturated aliphatic protective group in a general formula (IV) is removed.

general formula (IV),



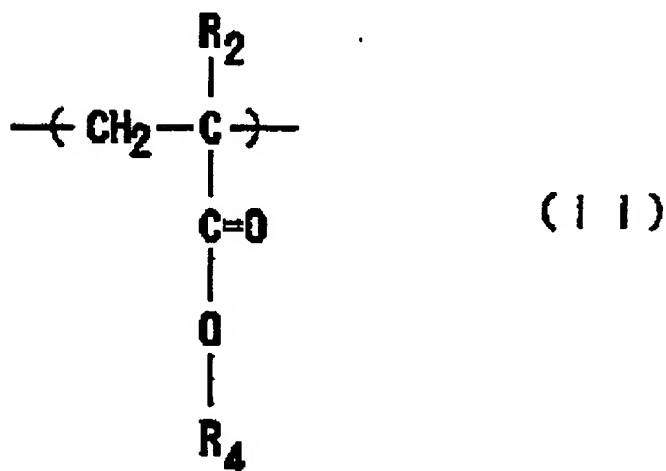
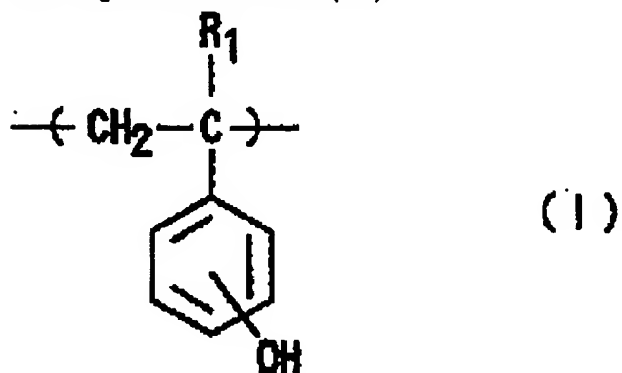
(wherein R<sub>1</sub> is a hydrogen atom or a methyl group, and R<sub>6</sub> is an alkyl group having 1 to 6 carbons.) is polymerized or copolymerized with vinyl aromatic compound, and subsequently is copolymerized in block with (metha)acrylic acid alkyl ester expressed by a general formula (V),

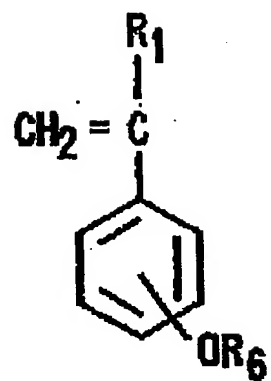


(wherein R<sub>2</sub> is a hydrogen atom or a methyl group independently respectively, and R<sub>4</sub> is optionally substituted alkyl group having 1 to 12 carbons, or heterocyclic group and, subsequently is copolymerized in block with (metha)acrylic acid alkyl ester expressed by a general formula (VI),

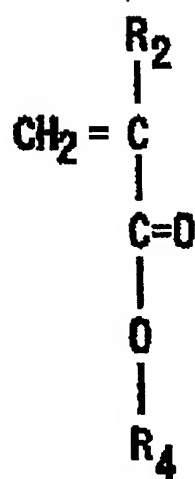
[Claim]

[Claim 1] An narrow dispersed alkenyl phenol system copolymer consisted of the structural units expressed by a general formula (I), a general formula (II), and a general formula (III)

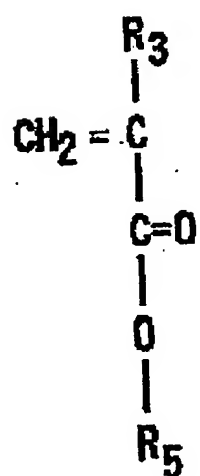




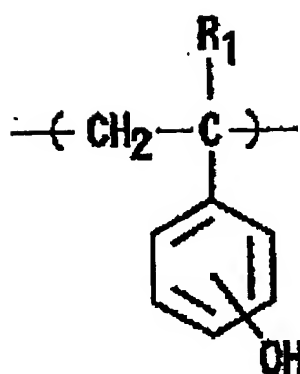
(I)



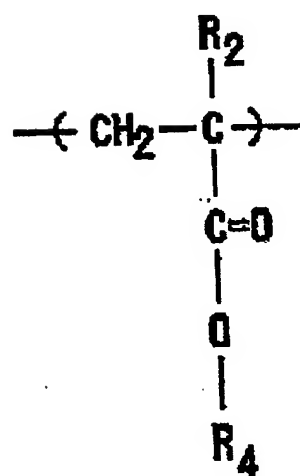
(I I)



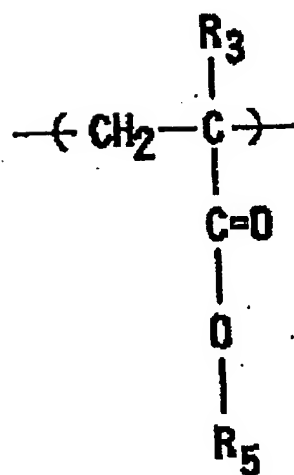
(I I I)



(I V)



(V)



(V I)

7-15C alicyclic group or an alkyl having the alicyclic group]. Then, the protecting group of formula I is removed to obtain the objective copolymer. The obtained copolymer consists of a structural unit of formula IV to formula VI and has a number average molecular weight of 1000-50,000, a ratio of a number average molecular weight ( $M_n$ ) to a weight average molecular weight ( $M_w$ ),  $M_w/M_n$ , is 1.00-1.50 and a ratio of formula V/formulae (V+VI) is 1/9 to 9/1.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-168132

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl. C08F212/14

C08F 8/00

C08F220/10

C08F297/02

(21)Application number : 08-344556 (71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1996 (72)Inventor : MURAMOTO HIROO  
YAMASE YUKIO、NOBUHARA YUKIKAZU、MATSUMOTO HITOSHI、  
SHIMIZU YUTAKA

(54) ALKENYLPHENOL-BASED COPOLYMER HAVING NARROW  
DISTRIBUTION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject copolymer having a single peak and a narrow molecular weight distribution by polymerizing a specific protected phenol compound, subsequently block-copolymerizing the resultant product with a (meth)acrylic acid alkyl ester and further copolymerizing the resultant block-copolymer with a (meth)acrylic acid ester.

**SOLUTION:** A compound of formula I (R1 is H or methyl; R6 is a 1-6C alkyl), in which the hydroxyl group of the phenol residue is protected with a saturated aliphatic protecting group, is homo-polymerized or copolymerized with a vinyl aromatic compound. Subsequently, the resultant product is block-copolymerized with a (meth) acrylic acid alkyl ester of formula II (R2 is H or methyl; R4 is a (substituted) 1-12C alkyl or a heterocycle]. Further subsequently, the resultant block-copolymer is copolymerized with a (meth)acrylic acid ester of formula III [R3 is H or methyl; R5 is a (substituted)

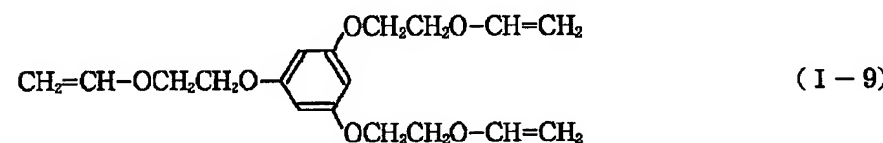
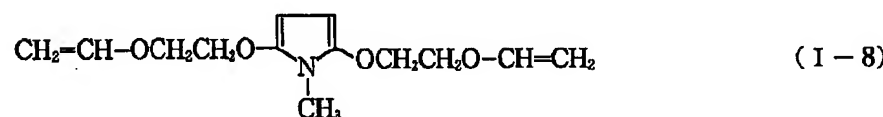
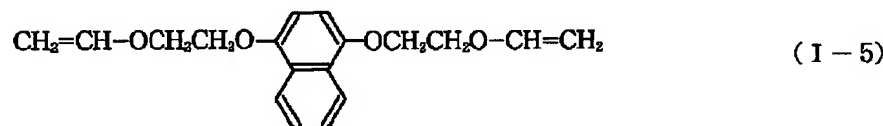
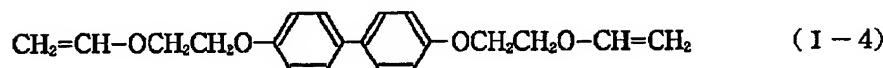
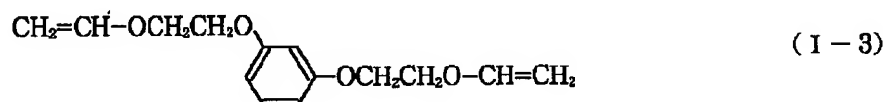
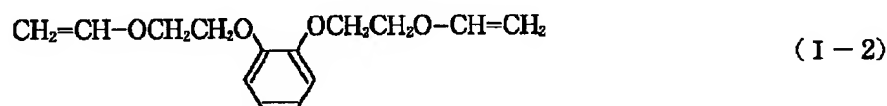
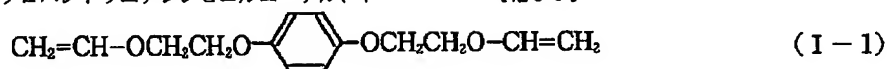


エーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、ト

リメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル並びに以下の式(1-1)~(1-31)で示される化合物を挙げる  
ことができるが、これらに限定されるものではない。

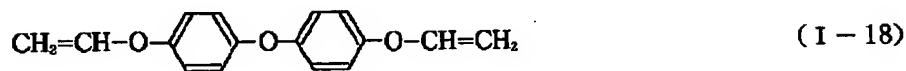
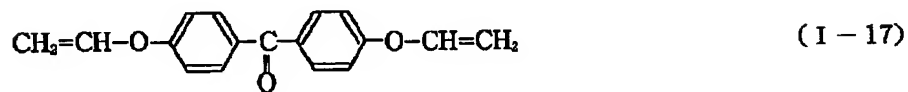
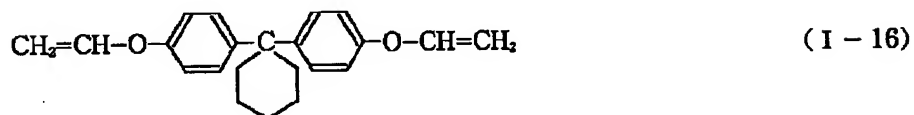
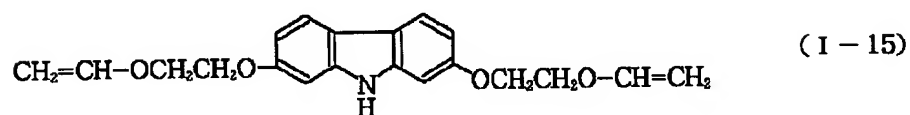
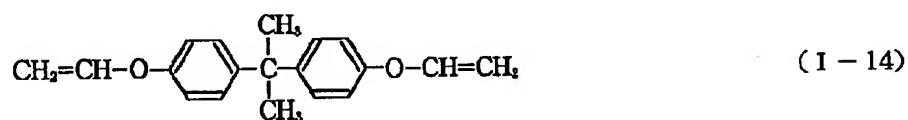
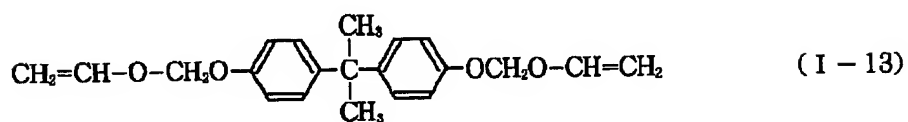
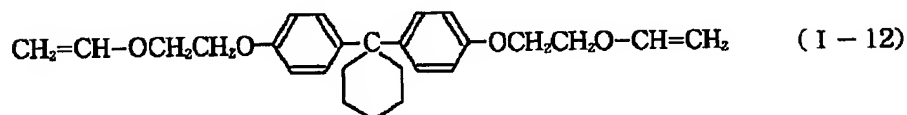
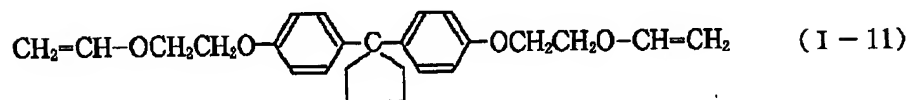
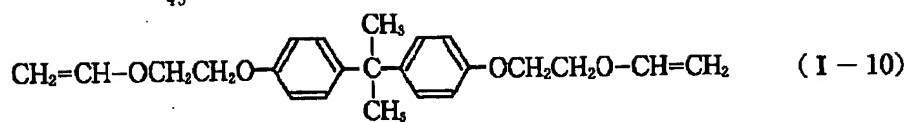
【0101】

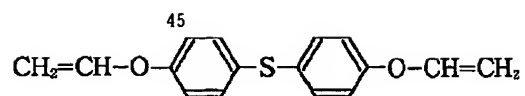
【化36】



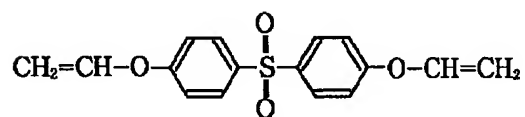
【0102】

【化37】

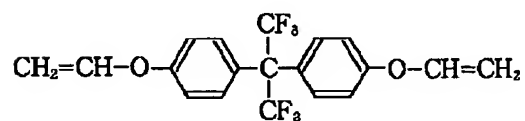




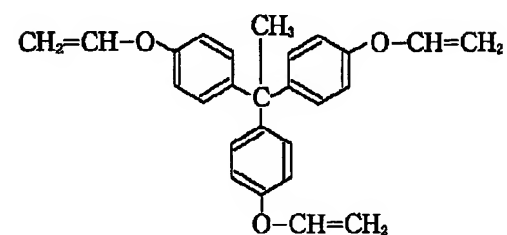
( I - 19 )



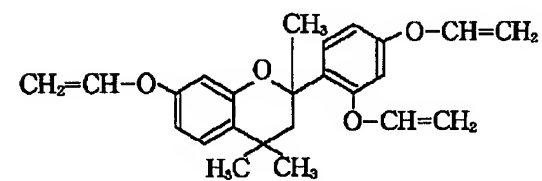
( I - 20 )



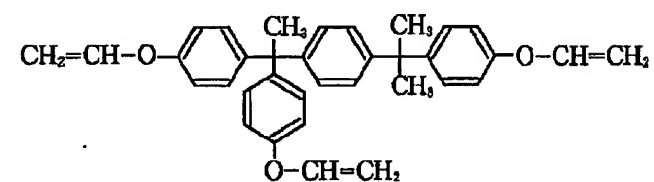
( I - 21 )



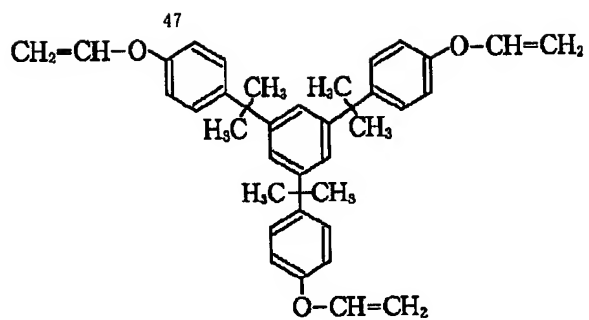
( I - 22 )



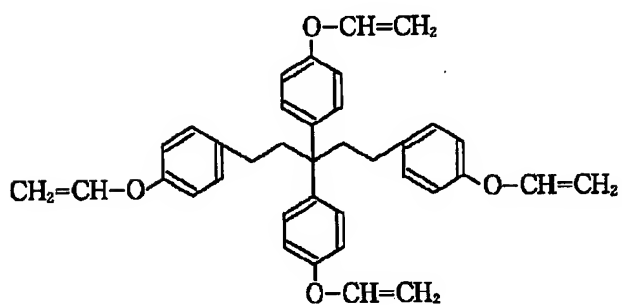
( I - 23 )



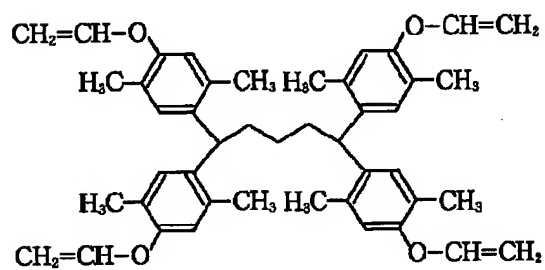
( I - 24 )



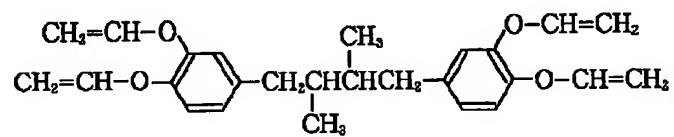
( I - 25 )



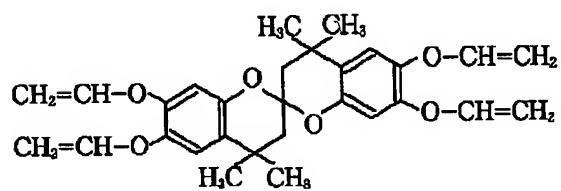
( I - 26 )



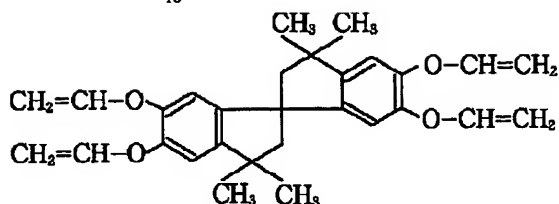
( I - 27 )



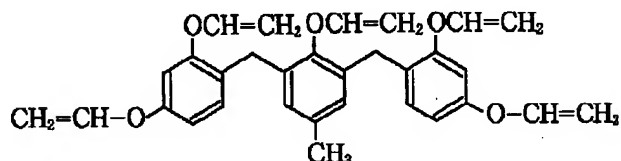
( I - 28 )



( I - 29 )



( I - 30 )



( I - 31 )

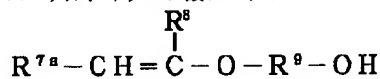
【0106】一方、Bが-CO-O-の場合の上記一般式(ⅠⅠ)で示される化合物は、多価カルボン酸とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造することができる。Bが-CO-O-の場合の式(ⅠⅠ)で示される化合物の具体例としては、テレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビ

ニルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

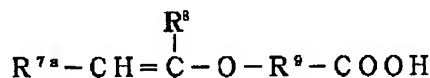
【0107】更に、本発明において好適に用いられるアルケニルエーテル基含有化合物としては、下記一般式(ⅠⅠⅠ)、(ⅠⅣ)又は(Ⅴ)等で示される活性水素を有するアルケニルエーテル化合物とイソシアナート基を有する化合物との反応により合成されるアルケニルエーテル基含有化合物を挙げることができる。

【0108】

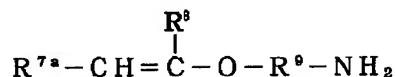
【化41】



(ⅠⅠⅠ)



(ⅠⅣ)



(Ⅴ)

(R<sup>7a</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は上記と同様の意味を示す。)

【0109】Bが-NHCOO-又は-NHCONH-の場合の上記一般式(ⅠⅠ)で示されるイソシアナート基を有する化合物としては、例えば架橋剤ハンドブック(大成社刊、1981年発行)に記載の化合物を用いることができる。具体的には、トリフェニルメタントリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートの二量体、ナフタレン-1,5-ジイソシアナート、o-トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート型、トリレンジイソシアナ

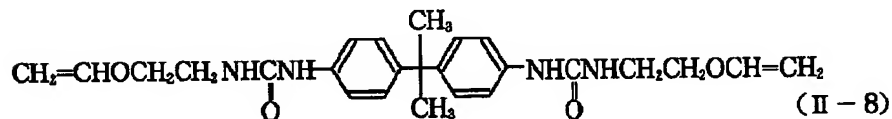
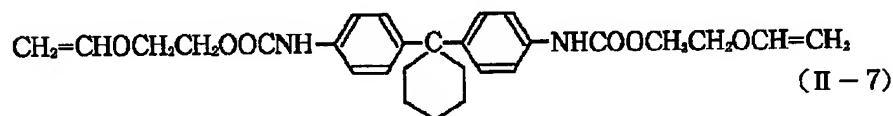
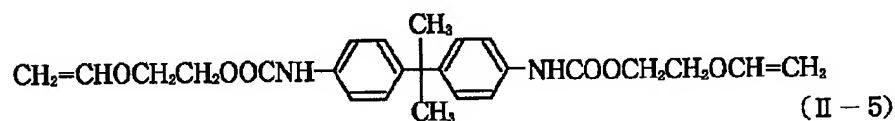
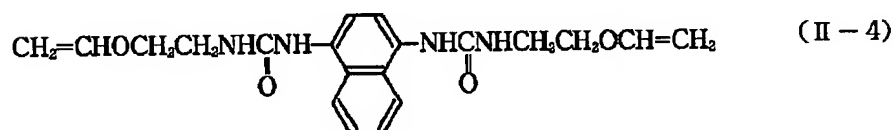
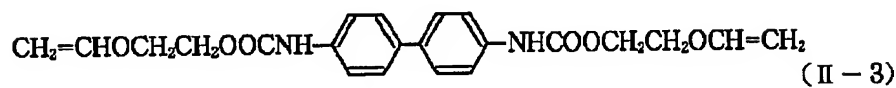
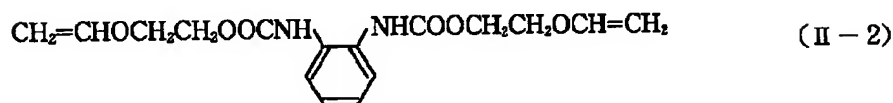
ートとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との付加体、キシレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等を挙げることができる。上記イソシアナート基含有化合物と活性水素含有アルケニルエーテル化合物とを反応させることにより末端にアルケニルエーテル基を持つ種々の化合物ができる。このような化合物として以下の式(ⅠⅠ-1)～(ⅠⅠ-11)で示されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0110】

【化42】

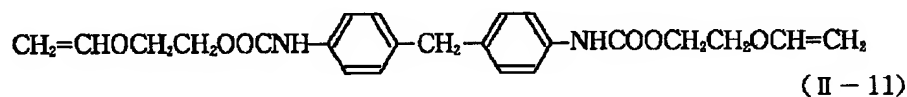
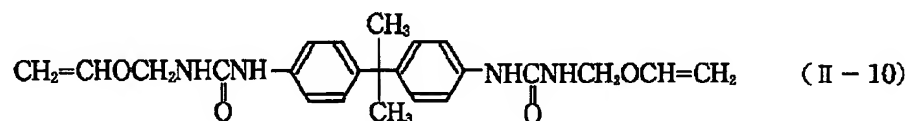
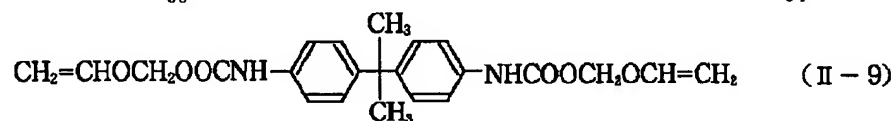
51

52



【0111】

【化43】

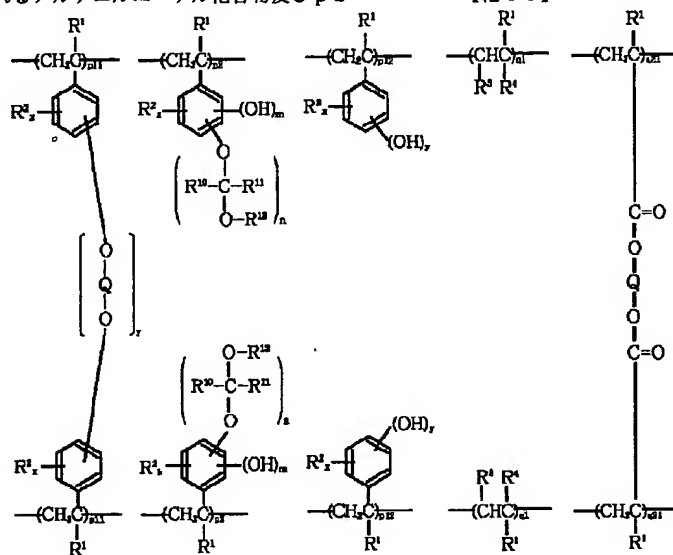


【0112】上記第1方法においては、重量平均分子量が1,000~500,000であり、好ましくは分子量分布が1.0~1.5の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対してp11+q21モルの一般式(1)、(11)で示されるアルケニルエーテル化合物及びp2

+q22(q221+q222)モルの一般式(5a)で示される化合物を反応させて、例えば下記一般式(3a'-1)~(3a'-4)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0113】

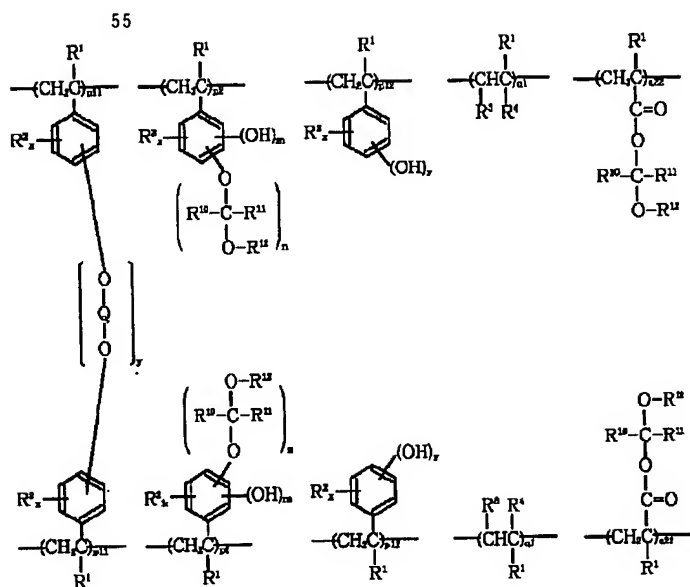
【化44】



(3a'-1)

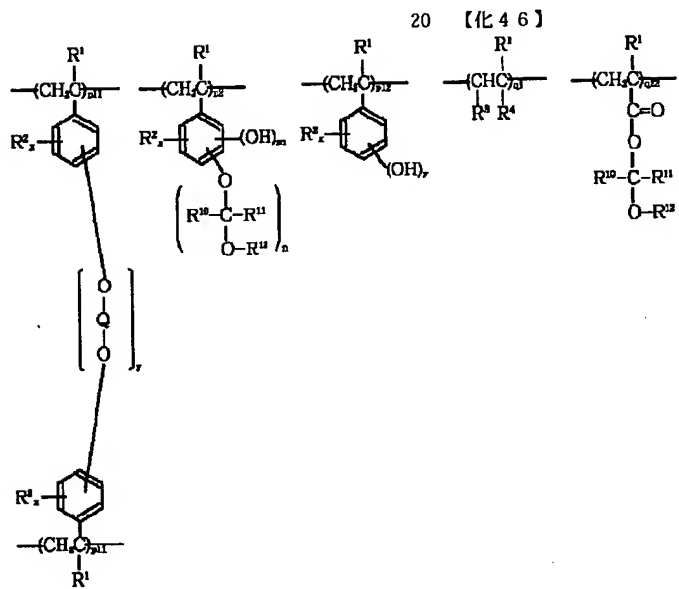
【0114】

【化45】



(3a' - 2)

【0115】



(3a' - 3)

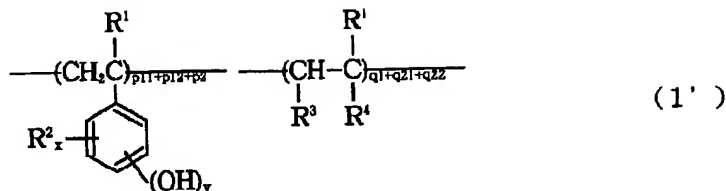
【0116】

40 【化 4 7】





## 第2方法



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 、 $\text{R}^{10a}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $p11$ 、 $p12$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ 、 $q22$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $c$ 、 $d$ はそれぞれ上記と同様の意味を示し、 $Z$ はハロゲン原子(Cl、Br又はI)である。)

【0122】なお、上記式(VI)、(VII)の化合物や式(5b)の化合物は、上記式(1)、(11)の化合物や式(5a)の化合物に塩化水素、臭化水素又はヨウ化水素を反応させることにより得ることができる。

【0123】上記第2方法は、重量平均分子量が1,000~500,000であり、好ましくは分子量分布が1.0~1.5の一般式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対して $p11+q21$ モルの一般式(VI)又は(VII)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物及び $p2+q22$ モルの一般式(5b)で示される化合物を反応させて、例えば上記式(3a'-1)~(3a'-4)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0124】上記製造方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。反応溶媒としては、アセト

ニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

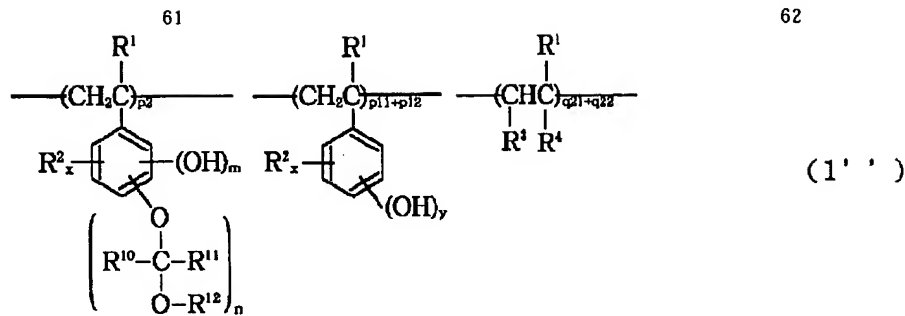
【0125】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は反応する一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対して0~50モル%であることが好ましい。

【0126】反応温度としては-50~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.5~100時間、好ましくは1~20時間である。

【0127】なお、上述したように、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に式(5a)又は(5b)の化合物を反応させて、下記式(1'')で示される化合物を得た後、これを単離し、次いで式(1)、(11)或いは(VI)、(VII)で示される化合物を用いて架橋を行うようにしてもよい。

【0128】

【化49】

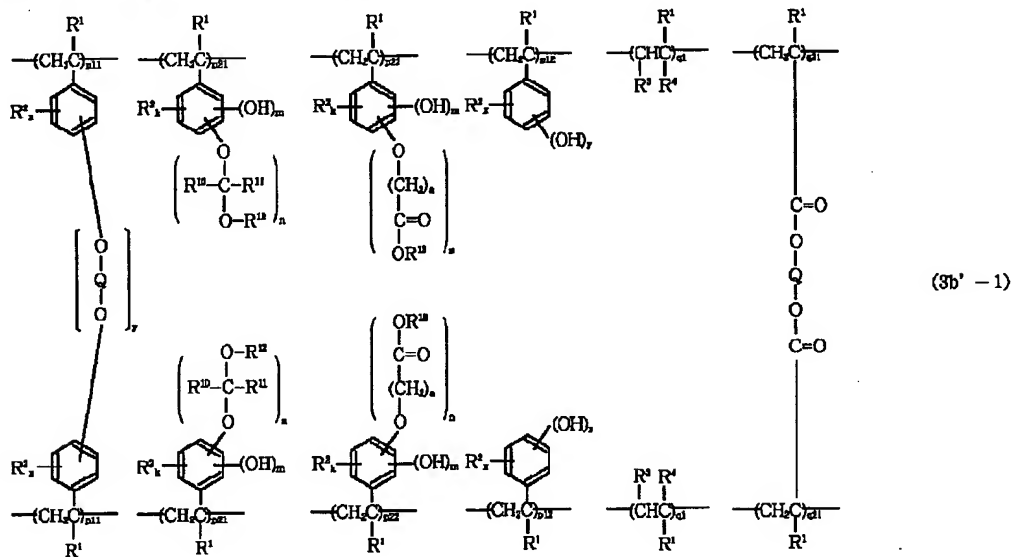


【0129】上記第1又は第2方法により得られた例えば式(3a'-1)～(3a'-4)で示されるような高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対してp22+q22モルの二炭酸ジアルキル化合物、アルコキシカルボニルアルキルハライド等を反応させて一般式(6)で示される酸不安定基

10を導入したり、3級アルキルハライド、トリアルキルシリルハライド、オキソアルキル化合物等を反応させて、例えば一般式(3b'-1)～(3b'-4)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0130】

【化50】



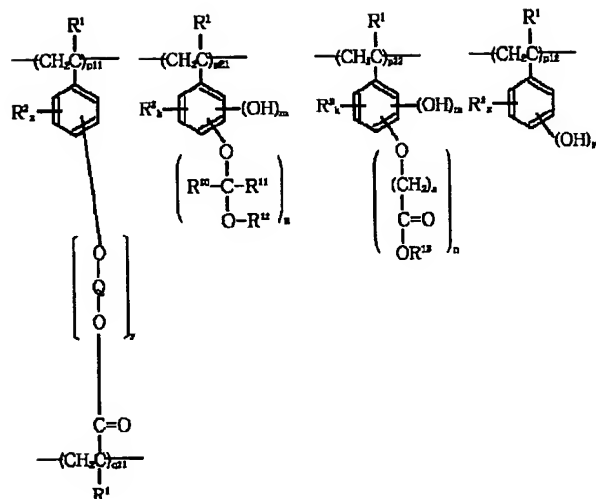
【0131】



【化 5 2】



【化 5 3】



( $R^1 \sim R^4$ ,  $R^{11} \sim R^{12}$ , p 11, p 12, p 21, p 22, q 1, q 21, q 221, q 222, x, y, m, n, a, Qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0134】上記式(6)の酸不安定基の導入方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。

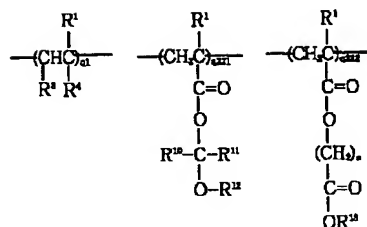
【0135】反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0136】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対してq2モル%であることが好ましい。

【0137】反応温度としては0~100℃、好ましくは0~60℃である。反応時間としては0.2~100時間、好ましくは1~10時間である。

【0138】二炭酸ジアルキル化合物としては二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジ-tert-アミル等が挙げられ、アルコキシカルボニルアルキルハライドとしてはtert-ブトキシカルボニルメチルクロライド、tert-アミロキシカルボニルメチルクロライド、tert-ブトキシカルボニルメチルプロマイド、tert-ブトキシカルボニルエチルクロライド等が挙げられ、トリアルキルシリルハライドとしてはトリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、ジメチル-tert-ブチルシリルクロライド等が挙げられる。

【0139】また、上記第1又は第2の方法により得られた一般式(3a'-1)~(3a'-4)で示される高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキ



(8b' - 4)

シル基の1モルに対してq222モルの3級アルキル化剤、オキソアルキル化合物を反応させて3級アルキル化又はオキソアルキル化することができる。

20 【0140】上記方法は、溶媒中において酸の存在下で行うことが好ましい。

【0141】反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0142】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対して0.1~10モル%であることが好ましい。

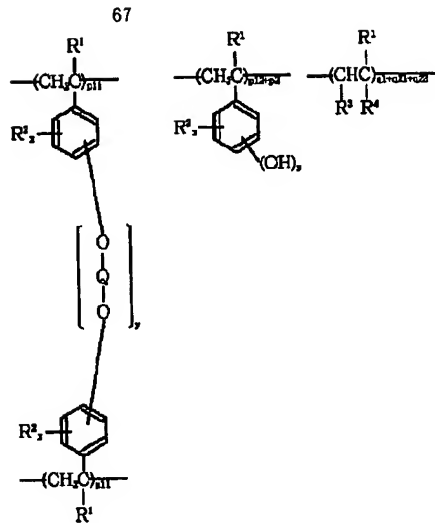
30 【0143】反応温度としては-20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

【0144】3級アルキル化剤としてはイソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン等が挙げられ、オキソアルキル化合物としてはα-アンジュリカラクトン、2-シクロヘキセン-1-オン、5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン等が挙げられる。

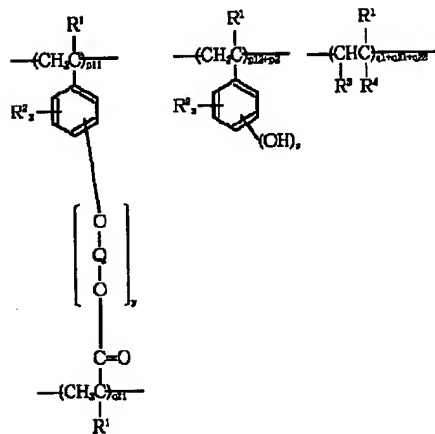
40 【0145】なお、一般式(3a'-1)~(3a'-4)で示される高分子化合物を経由せずに直接下記一般式(3c'-1)又は(3c'-2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に一般式(6)で示される酸不安定基、3級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等を導入後、必要に応じて一般式(5)で示される酸不安定基を導入することもできる。

【0146】

【化54】



【0147】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Q$ 、 $p11$ 、 $p12$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q21$ 、 $q22$ 、 $x$ 、 $y$ は上記と同様の意味を示す。)

【0148】本発明の高分子化合物において、 $R^1$ の酸不安定基としては1種に限られず、2種以上を導入することができる。この場合、式(1')の高分子化合物の全水酸基1モルに対して $p21 + q221$ モルの酸不安定基を上記のようにして導入した後、これと異なる酸不安定基を上記と同様の方法で $p22 + q222$ モル導入することによって、かかる酸不安定基を2種又は適宜かかる操作を繰り返してそれ以上導入した高分子化合物を得ることができる。

【0149】本発明の高分子化合物は、化学増幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子化合物をベースポリマーとする下記化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

【VI】(A)：有機溶剤

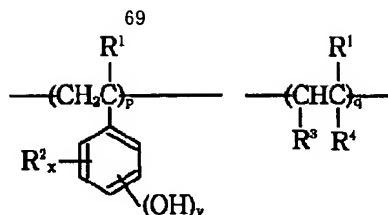
(B)：ベース樹脂として式(1)、(2)又は(3)の高分子化合物

(C)：酸発生剤  
を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【VII】更に、(D)：(B)成分とは別のベース樹脂として下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重量平均分子量3,000~300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0150】

【化56】



(1)

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $p$ 、 $q$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0151】【VII1】更に、(E)：溶解制御剤を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【IX】更に、(F)：添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【X】更に、(G)：添加剤として分子内に $\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ で示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【XI】更に、(H)：紫外線吸収剤を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【XI1】更に、(I)：アセチレンアルコール誘導体を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【0152】ここで、本発明で使用される(A)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチル

( $\text{R}^{1'}$ )、 $\text{M}^+\text{K}^-$

(但し、 $\text{R}^{1'}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 $\text{M}^+$ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 $\text{K}^-$ は非求核性対向イオンを表し、 $b$ は2又は3である。)

【0156】 $\text{R}^{1'}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、 $p$ -メトキシフェニル基、 $m$ -メトキシフェニル基、 $o$ -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 $p$ -tert-ブトキシフェニル基、 $m$ -tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、

エーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0153】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂(上記(B)成分と(D)成分との合計量、以下同様)100部(重量部、以下同様)に対して200~1,000部、特に400~800部が好適である。

【0154】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(7)のオニウム塩、式(8)のジアゾメタン誘導体、式(9)のグリオキシム誘導体、 $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

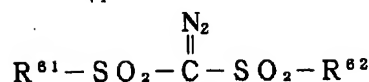
【0155】

(7)

4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $\text{K}^-$ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0157】

【化57】



(8)

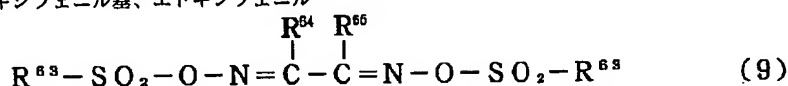
(但し、R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0158】R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル

基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0159】

【化58】



(但し、R<sup>63</sup>、R<sup>64</sup>、R<sup>65</sup>は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、R<sup>64</sup>、R<sup>65</sup>は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R<sup>64</sup>、R<sup>65</sup>はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0160】R<sup>63</sup>、R<sup>64</sup>、R<sup>65</sup>のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R<sup>64</sup>、R<sup>65</sup>のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0161】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-

20 tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-ブチルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタ



ン等のジアゾメタン誘導体、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -ポートルエン  
スルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\alpha$ -  
（ $\alpha$ -ポートルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジフェニルグリオキ  
シム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -ポートルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジ  
シクロヘキシルグリオキシム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -ポートルエ  
ンスルホニル）-2, 3-ペンタンジオングリオキシ  
ム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -ポートルエンスルホニル）-2-メチ  
ル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- $\alpha$ -  
（ $\alpha$ - $n$ -ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
ム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ - $n$ -ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジフェ  
ニルグリオキシム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ - $n$ -ブタンスルホニ  
ル）- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- $\alpha$ -  
（ $\alpha$ - $n$ -ブタンスルホニル）-2, 3-ペンタンジオング  
リオキシム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ - $n$ -ブタンスルホニル）-2  
-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス  
- $\alpha$ -（ $\alpha$ -メタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
ム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -トリフルオロメタンスルホニル）- $\alpha$ -  
ジメチルグリオキシム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -1, 1, 1-トリ  
フルオロエタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキ  
シム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -tert-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -  
ジメチルグリオキシム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -パーフルオロ  
オクタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス  
- $\alpha$ -（ $\alpha$ -シクロヘキサンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグ  
リオキシム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -ベンゼンスルホニル）- $\alpha$ -  
ジメチルグリオキシム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ - $p$ -フルオロベン  
ゼンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\alpha$ -  
（ $\alpha$ -tert-ブチルベンゼンスルホニル）- $\alpha$ -  
ジメチルグリオキシム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -キシレンスルホ  
ニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -カン  
ファースルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグ  
リオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2  
-（ $\alpha$ -ポートルエンスルホニル）プロパン、2-イソプロ  
ピルカルボニル-2-（ $\alpha$ -ポートルエンスルホニル）プロ  
パン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホ  
ン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導  
体、 $\alpha$ -ポートルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジ  
ル、 $\alpha$ -ポートルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジ  
ル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-  
トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1, 2,  
3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベ  
ンゼン、1, 2, 3-トリス（ $\alpha$ -ポートルエンスルホニル  
オキシ）ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタ  
ルイミド-イルートリフレート、フタルイミド-イル  
ートシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシ  
イミド-イルートリフレート、5-ノルボルネン-2,

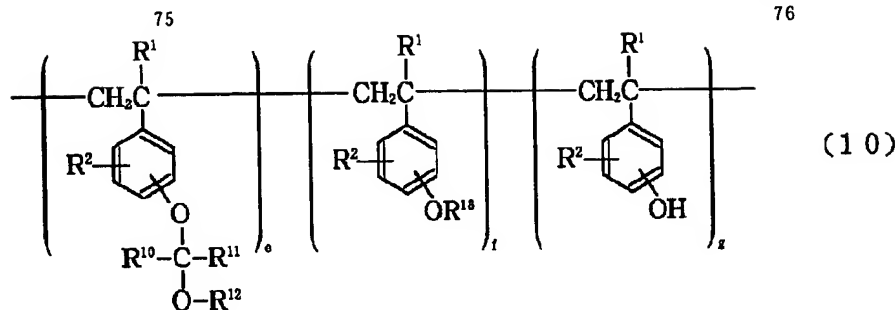
3-ジカルボキシイミド-イルートシレート、5-ノル  
ボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル- $n$ -ブ  
チルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導  
体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸ト  
リフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン  
酸（ $\alpha$ -tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスル  
ホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（ $\alpha$ -  
tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、 $\alpha$ -ポートル  
エンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、 $\alpha$ -ポートル  
エンスルホン酸（ $\alpha$ -tert-ブトキシフェニル）ジフ  
ェニルスルホニウム、 $\alpha$ -ポートルエンスルホン酸トリス  
（ $\alpha$ -tert-ブトキシフェニル）スルホニウム等の  
オニウム塩、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタ  
ン、ビス（ $\alpha$ -ポートルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビ  
ス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス  
（ $\alpha$ - $n$ -ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブ  
チルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチル  
スルホニル）ジアゾメタン、ビス（ $n$ -プロピルスルホ  
ニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）  
ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジ  
アゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- $\alpha$ -（ $\alpha$ -  
ポートルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビ  
ス- $\alpha$ -（ $\alpha$ - $n$ -ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリ  
オキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられ  
る。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を  
組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性  
向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム  
誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせ  
ることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能  
である。

【0162】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部  
に対して好ましくは0.5～15部、より好ましくは1  
～8部である。0.5部より少ないと感度が悪い場合が  
あり、15部より多いとアルカリ溶解速度が低下するこ  
とによってレジスト材料の解像性が低下する場合があ  
り、またモノマー成分が過剰となるために耐熱性が低下  
する場合がある。

【0163】次に、(D)成分の上記(B)成分に係る  
架橋されている高分子化合物とは別のベース樹脂として  
は、特に下記一般式(10)で示される重量平均分子量  
が3,000～300,000の高分子化合物が好適に  
使用される。

【0164】

【化59】



【0165】上記式において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は上記と同様の意味を示し、 $R^{13}$ は上記式(5)とは異なる酸不安定基であり、例えば上記式(6)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基又は炭素数4～20のオキソアルキル基である。

【0166】 $e$ 、 $f$ はそれぞれ0又は正数であり、 $e$ 、 $f$ が同時に0となることがあり、 $g$ は正数であり、 $e + f + g = 1$ である。これらの組成比は $0 \leq e / (e + f + g) \leq 0.5$ 、好ましくは $0.1 \leq e / (e + f + g) \leq 0.4$ 、 $0 \leq f / (e + f + g) \leq 0.5$ 、好ましくは $0 \leq f / (e + f + g) \leq 0.2$ 、 $0.4 \leq g / (e + f + g) \leq 0.9$ 、好ましくは $0.6 \leq g / (e + f + g) \leq 0.8$ である。 $e$ の全体( $e + f + g$ 、以下同様)に対する割合が0.5を超え、 $f$ の全体に対する割合が0.5を超え、 $g$ の全体に対する割合が0.9を超えるか、或いは $g$ の全体に対する割合が0.4に満たないと、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。 $e$ 、 $f$ 、 $g$ はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【0167】このような高分子化合物は、重量平均分子量が3,000～300,000、好ましくは5,000～30,000である必要がある。重量平均分子量が3,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、300,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が悪くなる。

【0168】更に、この(D)成分のベース樹脂においても、分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多く存在すると耐熱性が低下する場合があり、高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難い

ものを含み、パターン形成後の裾引きの原因となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、ベース樹脂の分子量分布は1.0～2.5、特に1.0～1.5の狭分散であることが好ましい。

【0169】なお、(D)成分のベース樹脂の配合量と(B)成分のベース樹脂(架橋されている高分子化合物)との配合割合は、0:100～90:10の重量比が好ましく、特に0:100～50:50が好適である。上記(D)成分のベース樹脂の配合量が上記重量比より多いと、(B)成分のベース樹脂(架橋されている高分子化合物)による所望の効果が得られない場合がある。

【0170】本発明のレジスト材料には、更に(E)成分として溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

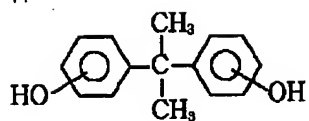
【0171】なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、また、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

【0172】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物としては、下記式(1)～(x1)で示されるものが好ましい。

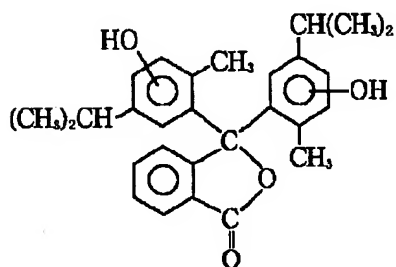
【0173】

【化60】

77



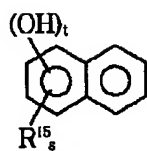
( i )



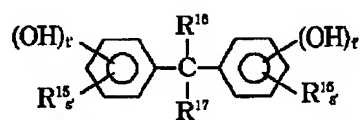
( ii )

【0174】

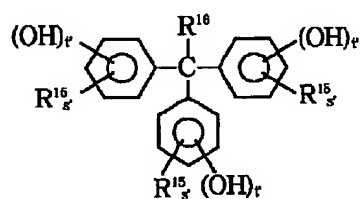
【化61】



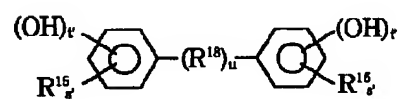
( iii )



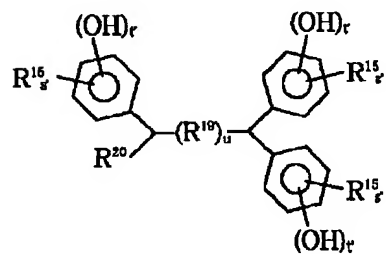
( iv )



( v )



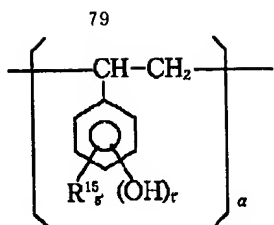
( vi )



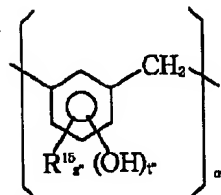
( vii )

【0175】

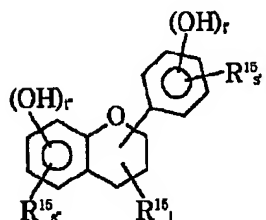
【化62】



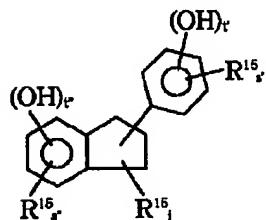
(viii)



(ix)



(x)



(xi)

(但し、式中  $R^{15}$ 、 $R^{16}$  はそれぞれ水素原子又は炭素数 1~8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{17}$  は水素原子又は炭素数 1~8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは  $-(R^{17})_u-COOH$  であり、 $R^{18}$  は  $-(CH_2)_i-$  ( $i=2\sim10$ )、炭素数 6~10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 $R^{19}$  は炭素数 1~10 のアルキレン基、炭素数 6~10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 $R^{20}$  は水素原子又は炭素数 1~8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 $R^{21}$  は炭素数 1~10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。また、 $j$  は 0~5 の整数であり、 $u$ 、 $h$  は 0 又は 1 である。 $s$ 、 $t$ 、 $s'$ 、 $t'$ 、 $s''$ 、 $t''$  はそれぞれ  $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$  を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。 $\alpha$  は式 (viii)、(ix) の化合物の分子量を 100~1,000 とする数である。)

【0176】上記式中  $R^{15}$ 、 $R^{16}$  としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 $R^{17}$  としては、例えば  $R^{15}$ 、 $R^{16}$  と同様なもの、あるいは  $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 、 $R^{18}$  としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 $R^{19}$  としては、例えばメチレン基、あるいは  $R^{15}$  と同様なもの、 $R^{20}$  としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

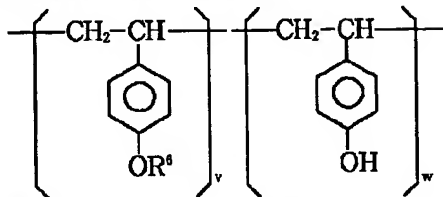
【0177】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式 (5) で示される基、上記一般式 (6) で示される基、炭素数 4~20 の 3 級アルキル基、各アルキル基の炭素数が 1~6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4~20 のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0178】上記フェノール性水酸基を酸不安定基で部分置換した化合物 (溶解制御剤) の配合量は、ベース樹脂 100 部に対し、0~50 部、好ましくは 5~50 部、より好ましくは 10~30 部であり、単独又は 2 種

以上を混合して使用できる。配合量が５部に満たないと解像性の向上がない場合があり、５０部を超えるとパターン膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【０１７９】なお、上記のような溶解制御剤はフェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【０１８０】本発明のレジスト材料は、上記溶解制御剤の代わりに又はこれに加えて別の溶解制御剤として重量平均分子量が１，０００を超え３，０００以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノ



（但し、式中 $R^d$ は酸不安定基を示し、 $v$ 、 $w$ はそれぞれ $0 \leq v/(v+w) \leq 0.6$ を満足する数である。）

【０１８３】ここで、上記溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式（５）で示される基、上記一般式（６）で示される基、炭素数４～２０の３級アルキル基、各アルキル基の炭素数が１～６のトリアルキルシリル基、炭素数４～２０のオキソアルキル基等が挙げられる。

【０１８４】上記別の溶解制御剤の配合量は、上記溶解制御剤と合計した溶解制御剤全体としてベース樹脂１００部に対し０～５０部、特に０～３０部、好ましくは１部以上用いるような範囲であることが好ましい。

【０１８５】なお、上記のような別の溶解制御剤は、フェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【０１８６】更に、本発明のレジスト材料には、（Ｆ）成分として塩基性化合物を配合することができる。

【０１８７】この（Ｆ）添加剤として配合される塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【０１８８】このような塩基性化合物としては、第１級、第２級、第３級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

ール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均０％以上６０％以下の割合で部分置換した化合物を配合することができる。

【０１８１】この場合、かかる酸不安定基でフェノール性水酸基の水素原子が部分置換された化合物としては、下記一般式（１１）で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が１，０００を超え３，０００以下である化合物から選ばれる１種又は２種以上の化合物が好ましい。

10 【０１８２】

【化６３】

( 11 )

【０１８９】具体的には、第１級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、 $n$ -プロピルアミン、イソプロピルアミン、 $n$ -ブチルアミン、イソブチルアミン、 $sec$ -ブチルアミン、 $tert$ -ブチルアミン、ペンチルアミン、 $tert$ -アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第２級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ- $n$ -プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ- $n$ -ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ- $sec$ -ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、 $N$ ， $N$ -ジメチルメチレンジアミン、 $N$ ， $N$ -ジメチルエチレンジアミン、 $N$ ， $N$ -ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第３級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- $n$ -プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ- $sec$ -ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、 $N$ ， $N$ ， $N'$ ， $N'$ -テトラメチルメチレンジアミン、 $N$ ， $N$ ， $N'$ ， $N'$ -テトラメチルエチレンジアミン、 $N$ ， $N$ ， $N'$ ， $N'$ -テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【０１９０】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ペン

ジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトリエチン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2-H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-（1-ブチルベンチル）ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-（1-エチルプロピル）ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン

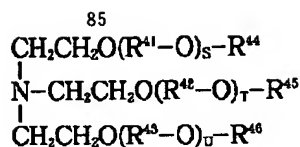
誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0191】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン、2-（2-ヒドロキシエチル）ピリジン、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン、1-〔2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル〕ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-（2-ヒドロキシエチル）ピロリジン、1-（2-ヒドロキシエチル）-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-（2-ヒドロキシエチル）フタルイミド、N-（2-ヒドロキシエチル）イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

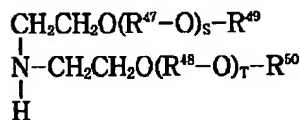
【0192】更に、下記一般式（12）及び（13）で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0193】

【化64】



( 12 )



( 13 )

(式中、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 $\text{R}^{41}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{42}$ と $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{43}$ と $\text{R}^{48}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{50}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 $\text{S}$ 、 $\text{T}$ 、 $\text{U}$ はそれぞれ0~20の整数を示す。但し、 $\text{S}$ 、 $\text{T}$ 、 $\text{U}=0$ のとき、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ は水素原子を含まない。)

【0194】ここで、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、 $n$ -プロピレン基、イソプロピレン基、 $n$ -ブチレン基、イソブチレン基、 $n$ -ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0195】また、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0196】更に、 $\text{R}^{41}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{42}$ と $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{43}$ と $\text{R}^{48}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{50}$ が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0197】 $\text{S}$ 、 $\text{T}$ 、 $\text{U}$ はそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0198】上記(12)、(13)の化合物として具体的には、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル〕アミン、トリス〔2-(2-メトキシエト

キシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-エトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-エトキシプロポキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル〕アミン、4,7,13,16,21;24-ヘキサオキサー-1,10-ジアザビシクロ〔8.8.8〕ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサー-1,10-ジアザビシクロ〔8.5.5〕エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサー-7,16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第3級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス〔2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル〕アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0199】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量はベース樹脂100部に対して0~2部、特に0.01~1部を混合したものが好適である。配合量が2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0200】更に、本発明のレジスト材料には、(G)成分として分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する芳香族化合物を配合することができる。

【0201】この(G)成分として配合される分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する芳香族化合物は、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

[I群] 下記一般式(14)~(23)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-\text{R}^{51}-\text{COOH}$ ( $\text{R}^{51}$ は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基(D)とのモル比率が $\text{C}/(\text{C}+\text{D})=0.1\sim$

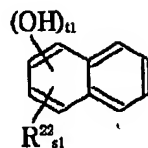
1. 0である化合物。

【0202】

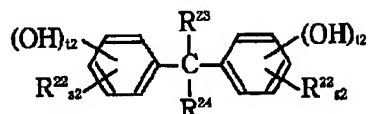
【I群】下記一般式(24)、(25)で示される化合物。

【化65】

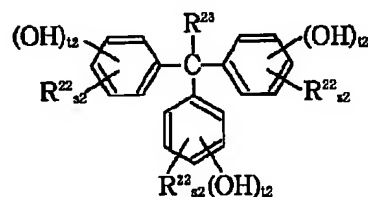
【I群】



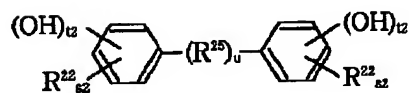
(14)



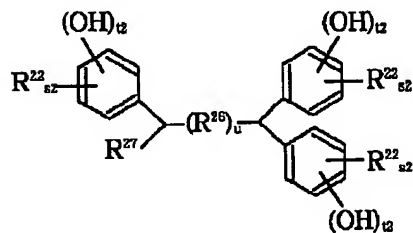
(15)



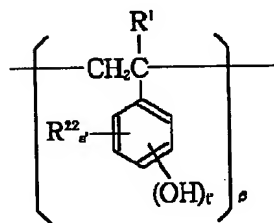
(16)



(17)



(18)

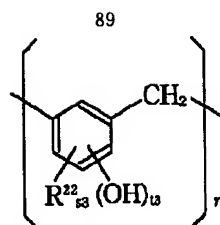


(19)

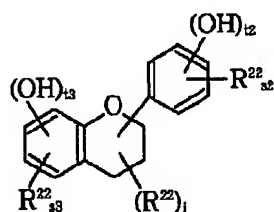
【0203】

【化66】

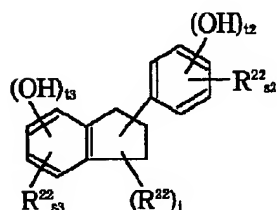




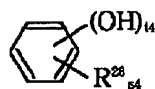
( 20 )



( 21 )



( 22 )



( 23 )

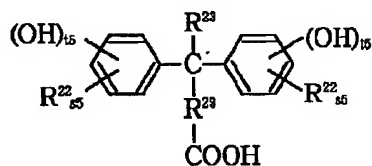
(但し、式中  $R^1$  は水素原子又はメチル基であり、  
 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  はそれぞれ水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖  
 状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{23}$   
 は水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアル  
 キル基又はアルケニル基、或いは  $-(R^{23})_n-COOH$  30  
 $OR^1$  基 ( $R^1$  は水素原子又は  $-(R^{23})_n-COOH$ ) であ  
 り、 $R^{24}$  は  $-(CH_2)_i$ 、 $i=2\sim10$ 、炭素数 6  
 ～10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、  
 酸素原子又は硫黄原子、 $R^{25}$  は炭素数 1～10 のアルキ  
 レン基、炭素数 6～10 のアリーレン基、カルボニル  
 基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 $R^{26}$  は水素  
 原子又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル  
 基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニ  
 ル基又はナフチル基であり、 $R^{27}$  は水素原子又は炭素数

[ I I 群 ]

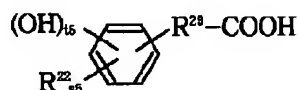
1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル  
 基又は  $-(R^{27})_n-COOH$  基である。 $R^{28}$  は炭素数 1～1  
 0 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。 $j$  は 0～  
 5 の整数であり、 $u$ 、 $h$  は 0 又は 1 である。 $s_1$ 、 $t$   
 $s_1$ 、 $s_2$ 、 $t_2$ 、 $s_3$ 、 $t_3$ 、 $s_4$ 、 $t_4$  はそれぞれ  $s$   
 $s_1+t_1=8$ 、 $s_2+t_2=5$ 、 $s_3+t_3=4$ 、 $s_4$   
 $+t_4=6$  を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくと  
 も 1 つの水酸基を有するような数である。 $\beta$  は式 (1  
 9) の化合物を重量平均分子量 1,000～5,000  
 とする数、 $\gamma$  は式 (20) の化合物を重量平均分子量  
 1,000～10,000 とする数である。)

【0204】

【化67】



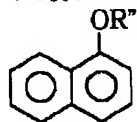
( 24 )



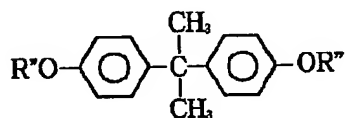
( 25 )

( $R''$ 、 $R'''$ 、 $R''''$ は上記と同様の意味を示す。 $s \geq 0$ 、 $t \geq 0$ は、 $s \geq 0$ 、 $t \geq 0$ で、 $s + t = 5$ を満足する数である。)

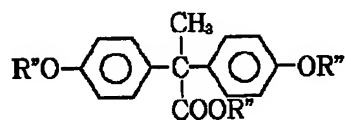
【0205】上記(G)成分として、具体的には下記一般式V111-1~14及びIX-1~6で示される化



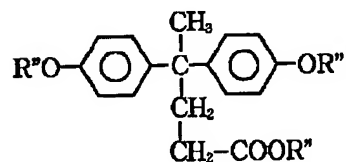
[VIII-1]



[VII-2]



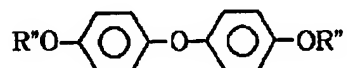
[VII-3]



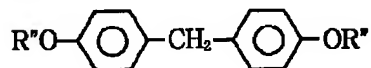
[VIII-4]



[VIII-5]



[VII-6]



[VIII-7]

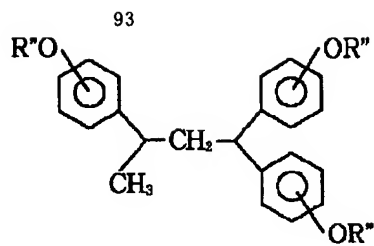
【0207】

【化69】

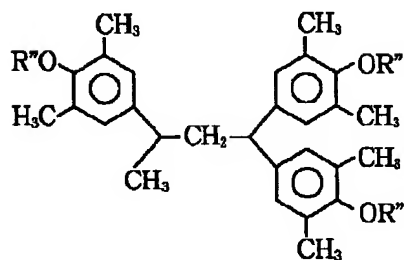
合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0206】

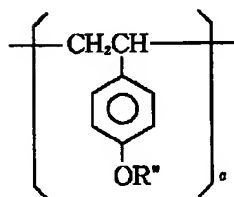
【化68】



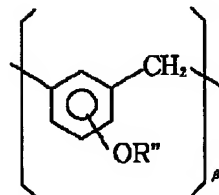
(VII-8)



(VII-9)



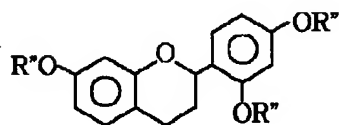
(VII-10)



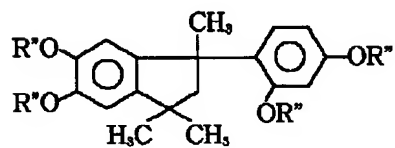
(VII-11)

【0208】

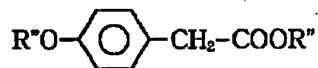
【化70】



(VII-12)



(VII-13)

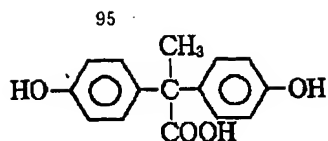


(VII-14)

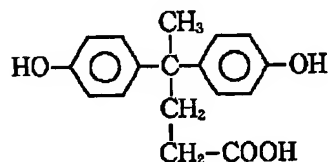
(但し、R'' は水素原子又はCH<sub>3</sub>、COOH基を示し、  
各化合物においてR''の10～100モル%はCH<sub>3</sub>、COOH基である。α、βは上記と同様の意味を示す。)

【0209】

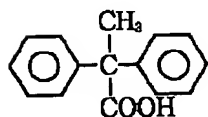
【化71】



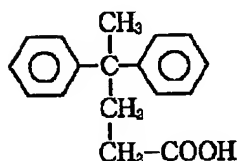
〔IX-1〕



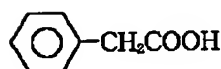
〔IX-2〕



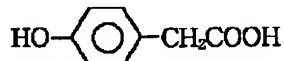
〔IX-3〕



〔IX-4〕



〔IX-5〕



〔IX-6〕

【0210】なお、上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0211】上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0～5部、好ましくは0.1～5部、より好ましくは1～3部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

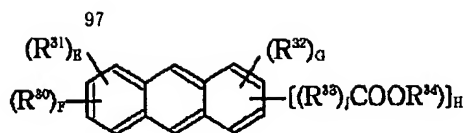
【0212】更に、本発明のレジスト材料には、(H)成分の紫外線吸収剤として波長248nmでのモル吸光率が10,000以下の化合物を配合することができる。

【0213】具体的には、ベンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ペプタレン、ピフェニレン、インダセン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタレン、プレリアデン、ピセン、ペリレン、ペンタ

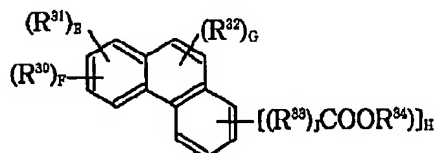
30 フェン、ペンタセン、ベンゾフェナントレン、アントラキノ、アントロンベンズアントロン、2,7-ジメトキシナフタレン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントセラン、9,10-ジメチルアントラセン、9-エトキシアントラセン、1,2-ナフトキノ、9-フルオレン、下記一般式(24)、(25)等の縮合多環炭化水素誘導体、チオキサンテン-9-オン、チアントレン、ジベンゾチオフェン等の縮合複素環誘導体、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,5-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、スクエアル酸、ジメチルスクエアレート等のスクエアル酸誘導体等が挙げられる。

【0214】

〔化72〕



( 26 )



( 27 )

(式中、 $R^{31} \sim R^{33}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。 $R^{34}$ は酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子であり、 $R^{34}$ は酸不安定基である。 $J$ は0又は1である。 $E, F, G$ はそれぞれ0又は1～9の整数、 $H$ は1～10の正の整数で、かつ $E + F + G + H \leq 10$ を満足する。)

【0215】更に詳しくは、上記式(26)、(27)において、 $R^{31} \sim R^{33}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1～8のものが好適であり、中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコシアルキル基としては、例えばメトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、1-*tert*-ブトキシエチル基等の炭素数2～10のものが好適であり、中でもメトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基等が好ましい。直鎖状又は分岐状のアルケニル基としては、ビニル基、プロベニル基、アリル基、プテニル基のような炭素数2～4のものが好適であ

る。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トリル基、クメニル基のような炭素数6～14のものが好適である。

【0216】 $R^{34}$ は酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子である。なお、式中の $J$ は0又は1であり、 $J$ が0の場合は $-R^{34}$ 一結合部は単結合となる。

【0217】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基としては、例えばメチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、*sec*-ブチレン基、 $-CH_2-$ 、 $O-$ 基、 $-CH_2CH_2O-$ 基、 $-CH_2OCH_2-$ 基のような炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチレン基、エチレン基、 $-CH_2-$ 、 $O-$ 基、 $-CH_2CH_2O-$ 基がより好ましく用いられる。

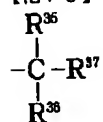
【0218】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば1,4-シクロヘキシレン基、2-オキサシクロヘキサン-1,4-イレン基、2-チアシクロヘキサン-1,4-イレン基のような炭素数5～10のものが挙げられる。

【0219】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基としては、例えば*o*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、1,2-キシレン-3,6-イレン基、トルエン-2,5-イレン基、1-クメン-2,5-イレン基のような炭素数6～14のものの、あるいは $-CH_2Ph-$ 基、 $-CH_2PhCH_2-$ 基、 $-OCH_2Ph-$ 基、 $-OCH_2PhCH_2O-$ 基( $Ph$ はフェニレン基)等の炭素数6～14のアリルアルキレン基が挙げられる。

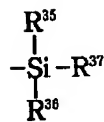
【0220】また、 $R^{34}$ は酸不安定基であるが、ここでのいう酸不安定基とはカルボキシル基を酸の存在下で分解し得る1種以上の官能基で置換したものを意味し、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り特に限定されるものではないが、特に下記一般式(28a)、(28b)、(28c)で示される基が好ましい。

【0221】

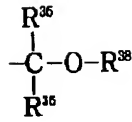
【化73】



(28a)



(28b)



(28c)

(式中、 $R^{35} \sim R^{38}$  はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよいが、 $R^{35} \sim R^{38}$  の全てが水素原子であってはならない。また、 $R^{35}$  と  $R^{36}$  は互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^{35}$  は直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよい。また、 $R^{35}$  は  $R^{36}$  と結合して環を形成していてもよい。)

【0222】この場合、上記直鎖状又は分岐状のアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルケニル基、アリール基としては、上記  $R^{35} \sim R^{38}$  と同様のものを例示することができる。

【0223】また、式(28a)において  $R^{35}$  と  $R^{36}$  が互いに結合して形成される環としては、例えばシクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基、3-オキソシクロヘキシリデン基、3-オキソ-4-オキサシクロヘキシリデン基、4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4~10のものが挙げられる。

【0224】また、式(28b)において  $R^{35}$  と  $R^{36}$  が互いに結合して形成される環としては、例えば1-シラシクロヘキシリデン基、1-シラシクロペンチリデン基、3-オキソ-1-シラシクロペンチリデン基、4-メチル-1-シラシクロペンチリデン基等の炭素数3~9のものが挙げられる。

【0225】更に、式(28c)において  $R^{35}$  と  $R^{36}$  が互いに結合して形成される環としては、例えば2-オキサシクロヘキシリデン基、2-オキサシクロペンチリデ

ン基、2-オキソ-4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4~10のものが挙げられる。

【0226】ここで、上記式(28a)で表わされる基としては、例えばtert-アミル基、1,1-ジメチルエチル基、1,1-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基等の炭素数4~10の3級アルキル基のほか、1,1-ジメチル-3-オキソブチル基、3-オキソシクロヘキシル基、1-メチル-3-オキソ-4-オキサシクロヘキシル基などの3-オキソアルキル基が好適である。

【0227】上記式(28b)で表わされる基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基等の炭素数3~10のトリアルキルシリル基が好適である。

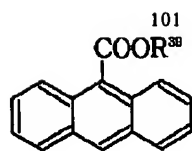
【0228】上記式(28c)で表わされる基としては、例えば1-メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-エトキシイソブチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-tert-ペントキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-(2-n-ブトキシエトキシ)エチル基、1-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、1-{4-(アセトキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ}エチル基、1-{4-(tert-ブトキシカルボニルオキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ}エチル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシプロピル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル基、2-テトラヒドロフランニル基、2-テトラヒドロピラニル基等の炭素数2~8のものが好適である。

【0229】なお、上記式(26)、(27)において、E、F、Gはそれぞれ0又は1~9の正の整数、Hは1~10の正の整数で、 $E+F+G+H \leq 10$  を満足する。

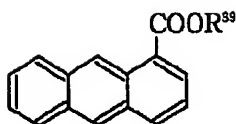
【0230】上記式(26)、(27)の化合物の好ましい具体例としては、下記(29a)~(29j)で示される化合物等が挙げられる。

【0231】

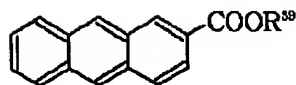
【化74】



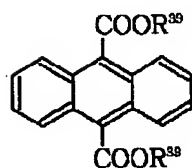
( 29 a )



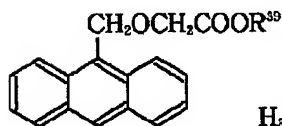
( 29 b )



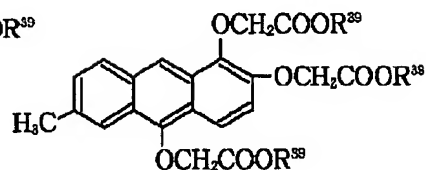
( 29 c )



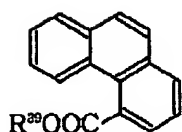
( 29 d )



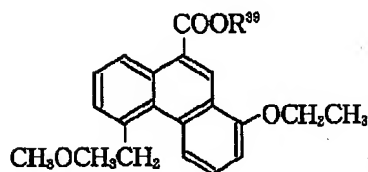
( 29 e )



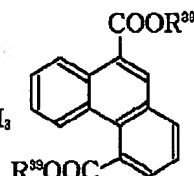
( 29 f )



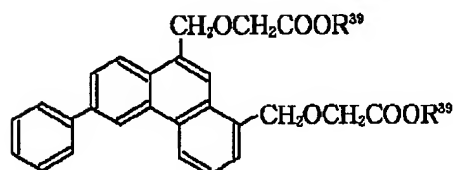
( 29 g )



( 29 h )



( 29 i )



( 29 j )

(式中、R<sup>39</sup>はR<sup>38</sup>と同様の酸不安定基である。)

【0232】また、紫外線吸収剤としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホキシド、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホキシド等のジアリールスルホキシド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(1-エトキシプロポキシ)フェニル]スルホン等のジアリールスルホン誘導体、ベンゾキノンジアジド、ナフトキノンジアジド、アントラキノンジアジド、ジアゾフルオレン、ジアゾテトラロン、ジアゾフェアントロン等のジアゾ化合物、ナフトキノン-1, 2

ージアジド-5-スルホン酸クロリドと2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロリドと2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物等のキノンジアジド基含有化合物等を用いることもできる。

40

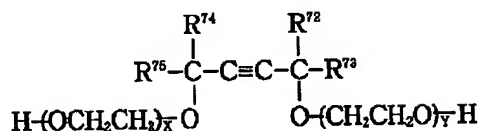
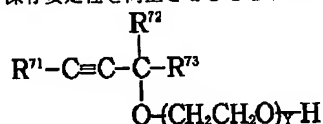
【0233】紫外線吸収剤として好ましくは、9-アントラセンカルボン酸tert-ブチル、9-アントラセンカルボン酸tert-アミル、9-アントラセンカルボン酸tert-メトキシメチル、9-アントラセンカルボン酸tert-エトキシエチル、9-アントラセンカルボン酸tert-テトラヒドロピラニル、9-アントラセンカルボン酸tert-テトラヒドロフランニル、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの

50

部分エステル化合物等を挙げることができる。

【0234】上記(H)成分の紫外線吸収剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して0~10部、より好ましくは0.5~10部、更に好ましくは1~5部であることが好ましい。

【0235】更に、本発明のレジスト材料には、(I)成分としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができ



(式中、 $R^{71}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{73}$ 、 $R^{74}$ 、 $R^{75}$ はそれぞれ水素原子、又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X+Y \leq 40$ である。)

【0238】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0239】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01~2重量%、より好ましくは0.02~1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0240】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0241】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキシライド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物などが挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株) 製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株) 製)、ユニダイン

る。

【0236】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(30)、(31)で示されるものを好適に使用することができる。

【0237】

【化75】

- 「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株) 製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株) 製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株) 製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株) 製)、「X-70-093」(信越化学工業(株) 製)が挙げられる。
- 【0242】本発明の化学増幅ボジ型レジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハ等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.5~2.0 $\mu$ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~150 $^{\circ}$ C、1~10分間、好ましくは80~120 $^{\circ}$ C、1~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150 $^{\circ}$ C、1~5分間、好ましくは80~120 $^{\circ}$ C、1~3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、バドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることがで



きない場合がある。

【0243】

【発明の効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。従って、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、これらの特性より、特にKrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0244】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0245】【合成例1】10Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン3.5L、重合開始剤としてsec-ブチルリチウム $1 \times 10^{-2}$  molを仕込んだ。この混合溶液に-78℃で4-tert-ブトキシシチレン145gを添加し、1時間攪拌しながら重合させた。そこへ更にメタクリル酸メチル20gを添加し、1時間攪拌しながら重合させた。重合終了は反応溶液にメタノールを添加して行った。

【0246】次に、反応溶液をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥したところ、155gの白色重合体を得られた。得られた重合体は、 $^{13}\text{C}$ -NMRの結果より、メタクリル酸メチル20%、4-tert-ブトキシシチレン80%からなる共重合体であることが確認できた。

【0247】上記メタクリル酸メチルと4-tert-ブトキシシチレンとの共重合体150gをアセトン2500mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて6時間攪拌後、水に注ぎポリマーを沈澱させ、洗浄・乾燥したところ、105gのポリマーを得られた。得られたポリマーは下記示性式(Polym. 1)で示される構造を有し、GPC測定より得られたポリマーの重量平均分子量は $1.2 \times 10^4 \text{ g/mol}$ であり、非常に単分散性( $M_w/M_n=1.10$ )の高い重合体であることが確認された。

【0248】また、 $^1\text{H}$ -NMRからtert-ブチル基に由来するピークが観測されないことから、得られたポリマーが分子量分布の狭いメタクリル酸メチルと4-ヒドロキシシチレンとの共重合体であることが確認された。

【0249】【合成例2、3】合成例1と同様な方法により下記示性式(Polym. 2、3)で示されるポリマーを得た。

【0250】【合成例4】モノマーとして4-tert

ーブトキシシチレンとスチレンを使用し、合成例1と同様な方法により下記示性式(Polym. 4)で示されるポリマーを得た。

【0251】【合成例5】モノマーとして4-tert-ブトキシシチレンとメタクリル酸tert-ブチルを使用し、合成例1と同様な方法により下記示性式(Polym. 5)で示されるポリマーを得た。

【0252】【合成例6】2Lのフラスコに合成例1で得られたポリ(p-ヒドロキシシチレン-メタクリル酸メチル)100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル20.3gを添加し、1時間反応させた後、トリエチレングリコールジビニルエーテル3.0gを添加した。0.5時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に添加したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは下記示性式(Polym. 6)で示される構造を有していた。

【0253】【合成例7】2Lのフラスコに合成例1で得られたポリ(p-ヒドロキシシチレン-メタクリル酸メチル)100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル16.8gを添加し、1時間反応させた後、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル2.1gを添加した。0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。

【0254】更に、得られた部分架橋化されたエトキシエチル化ポリ(p-ヒドロキシシチレン-メタクリル酸エチル)50gをピリジン300gに溶解させ、40℃で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル5.1gを添加した。1時間反応させた後、水10Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン200mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、下記示性式(Polym. 7)で示される構造を有した。

【0255】【合成例8~16及び26】合成例6及び7と同様な方法により下記示性式(Polym. 8~16、26)で示されるポリマーを得た。

【0256】【合成例17】合成例1で得られたポリ(p-ヒドロキシシチレン-メタクリル酸メチル)を1,4-ブタンジオールジビニルエーテル及び二炭酸ジtert-ブチルと反応させ、下記示性式(Poly

m. 17) で示されるポリマーを得た。

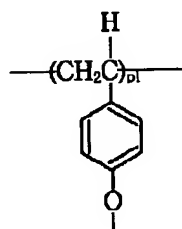
【0257】【合成例18】合成例1で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸メチル)をエチルビニルエーテルと反応させ、下記示性式(Poly m. 18)で示されるポリマーを得た。

【0258】【合成例19】合成例1で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸メチル)を二炭酸ジ-tert-ブチルと反応させ、下記示性式(Poly m. 19)で示されるポリマーを得た。

【0259】【合成例20~23】合成例2~5で得られたポリマーをエチル-1-プロペニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル及び二炭酸ジ-tert-ブチルと反応させ、下記示性式(Poly m. 20~23)で示されるポリマーを得た。

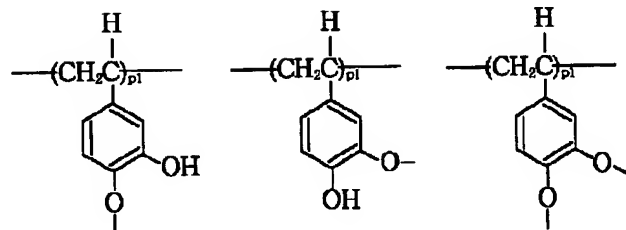
【0260】【合成例24】合成例1で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸メチル)をエ

U<sub>1</sub>

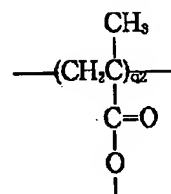


(Polym.6~23)

U<sub>2</sub>



U<sub>3</sub>



【0264】

【化77】

チルビニルエーテル及び二炭酸ジ-tert-ブチルと反応させ、下記示性式(Poly m. 24)で示されるポリマーを得た。

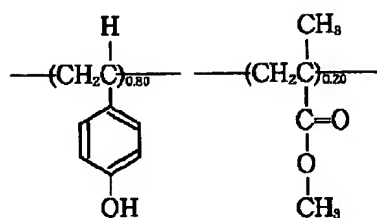
【0261】【合成例25】合成例1で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸メチル)をシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルと反応させ、下記示性式(Poly m. 25)で示されるポリマーを得た。

【0262】得られたポリマーの構造は下記示性式の通りであり、それぞれの置換率は表1に示す通りであった。なお、下記式において、Rは下記単位U<sub>1</sub>、U<sub>2</sub>又はU<sub>3</sub>を分子間又は分子内架橋している架橋基を示し、(R)は架橋基Rが結合している状態を示す。

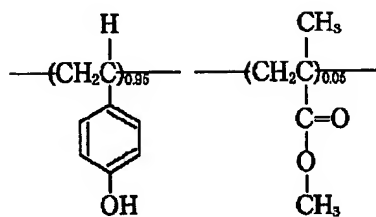
【0263】

【化76】

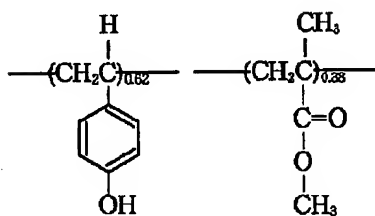
109

Polym.1

$M_w = 12,000$   
 $M_w/M_n = 1.1$

Polym.2

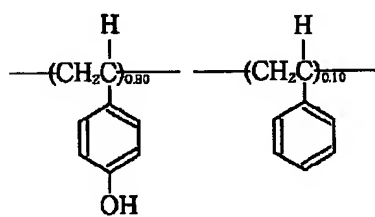
$M_w = 11,000$   
 $M_w/M_n = 1.5$

Polym.3

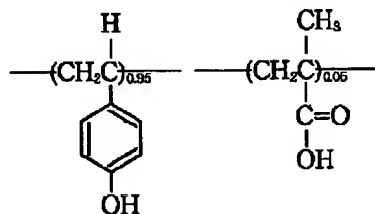
$M_w = 7,000$   
 $M_w/M_n = 1.1$

【0265】

【化78】

Polym.4

$M_w = 13,000$   
 $M_w/M_n = 1.2$

Polym.5

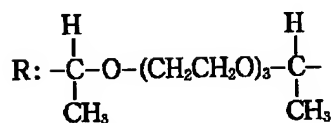
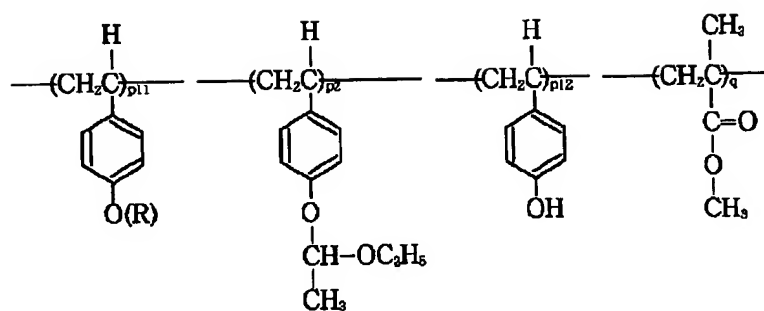
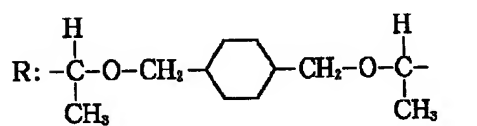
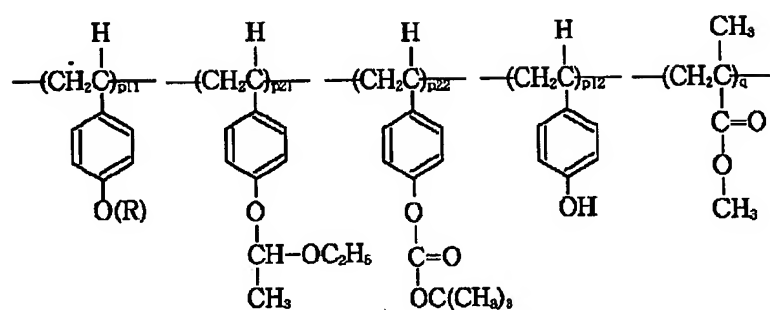
$M_w = 12,000$   
 $M_w/M_n = 1.2$

【0266】

【化79】

111

112

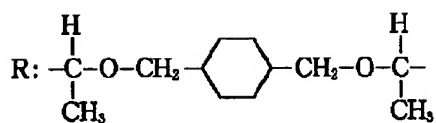
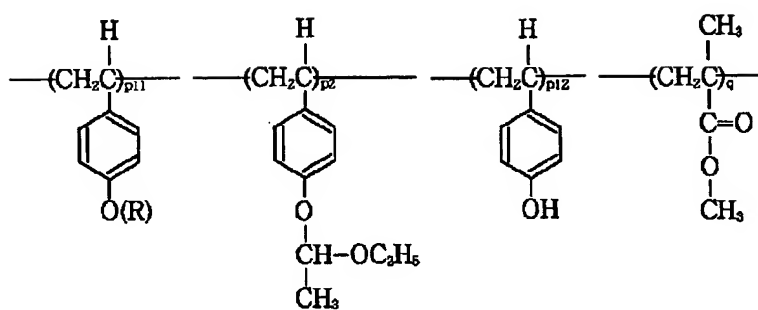
Polym.6Polym.7

【 0 2 6 7 】

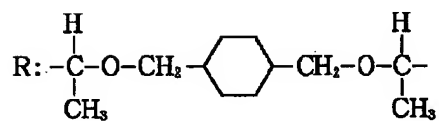
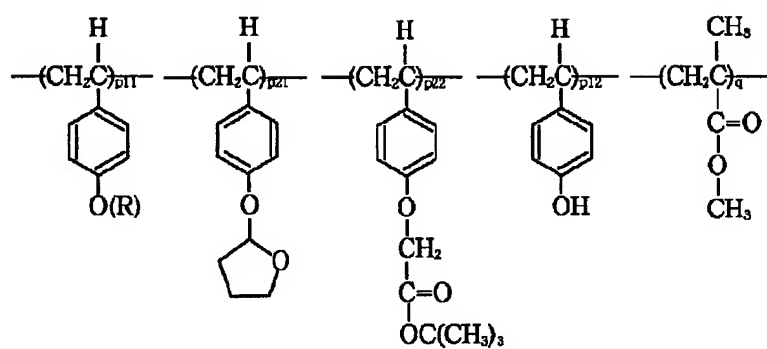
【 化 8 0 】

113  
Polym.8

114



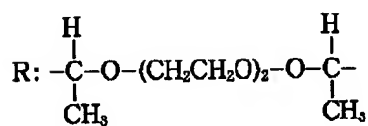
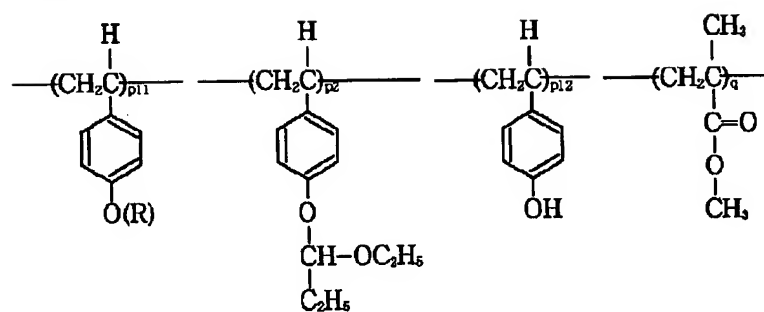
Polym.9



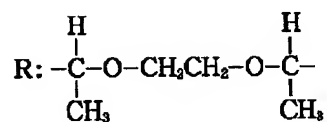
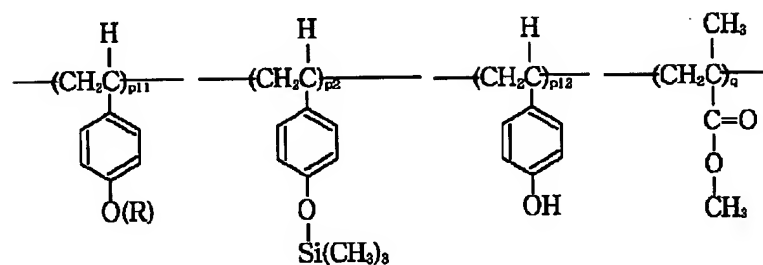
【 0 2 6 8 】

【 化 8 1 】

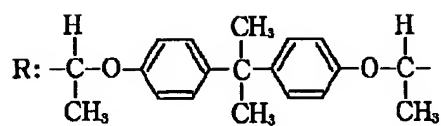
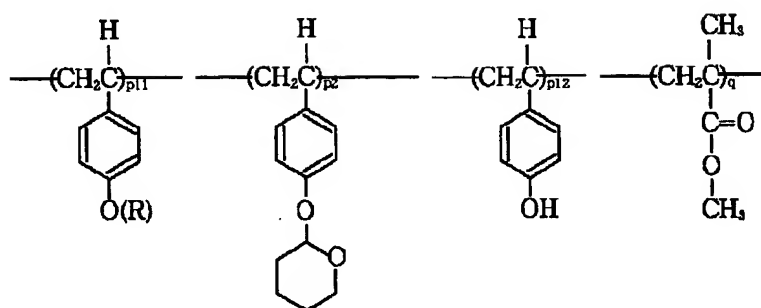
115  
Polym.10



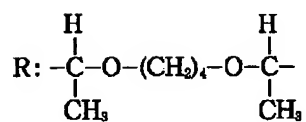
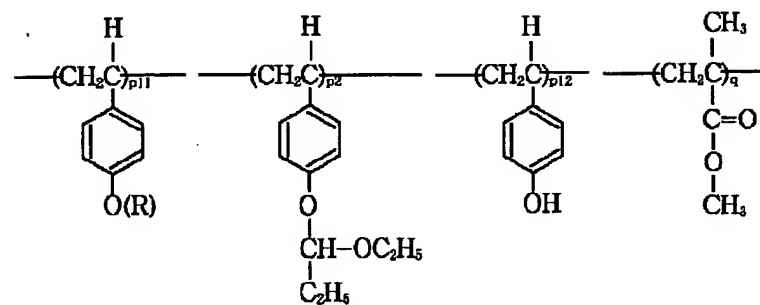
Polym.11



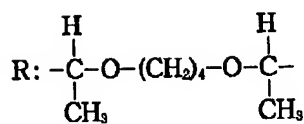
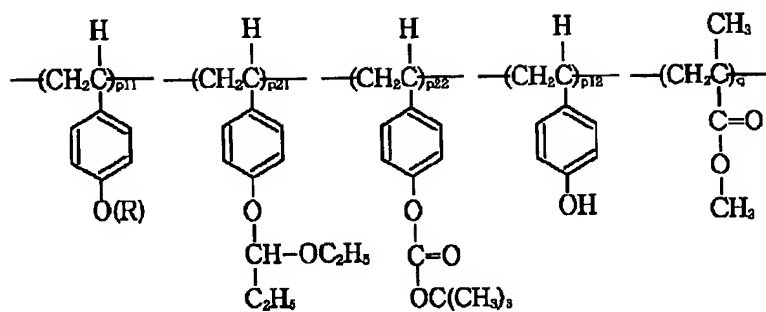
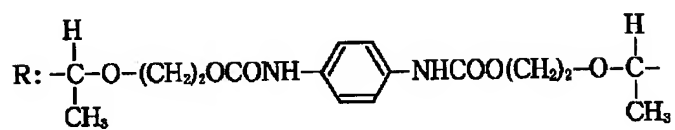
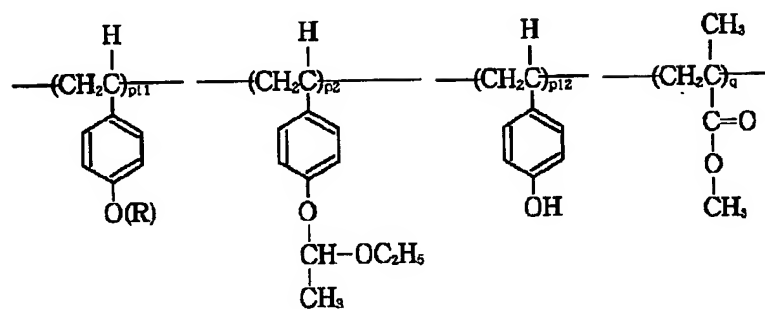
117  
Polym.12



Polym.13



119

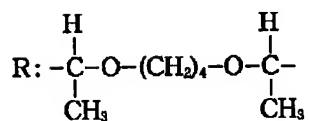
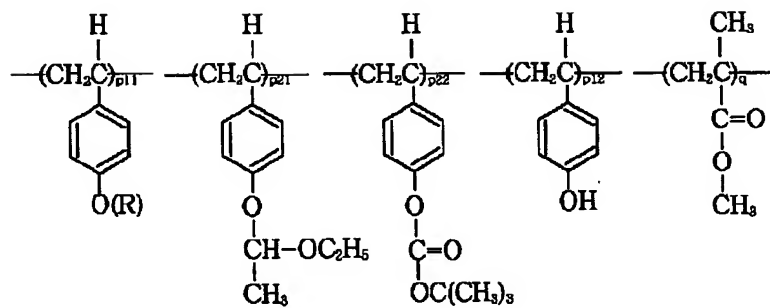
Polym.14Polym.15

【 0 2 7 1 】

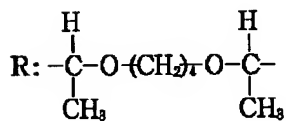
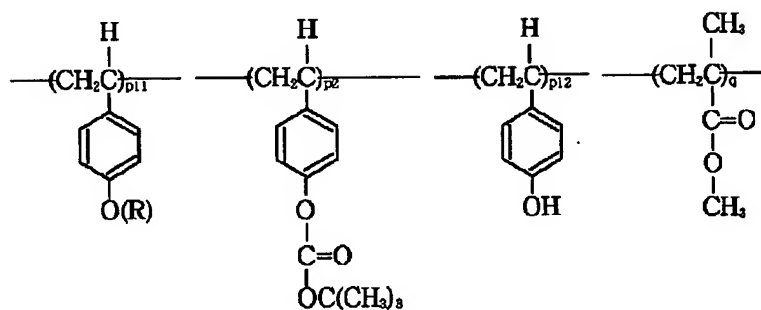
【 化 8 4 】



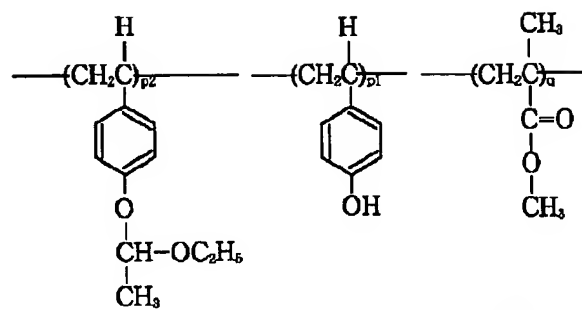
121  
Polym.16



Polym.17

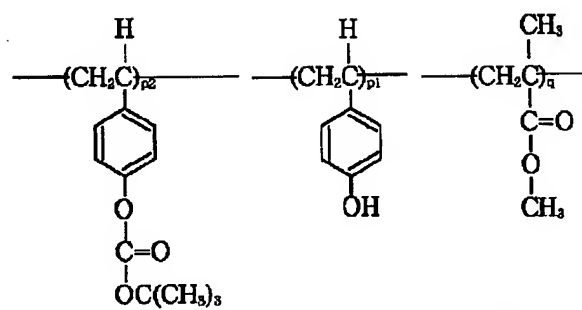


123  
Polym.18



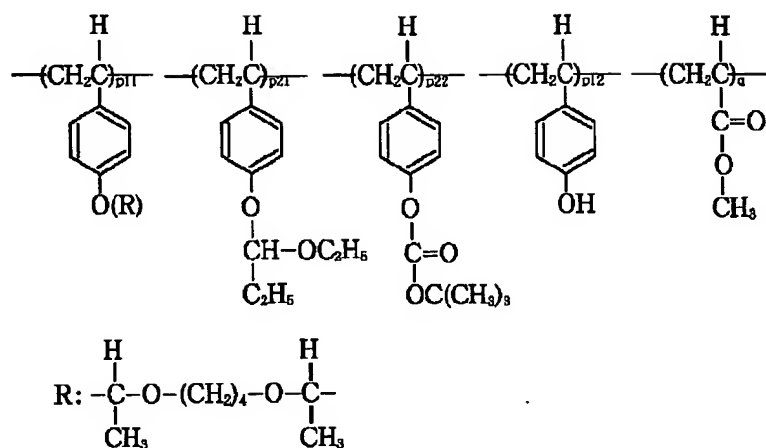
Mw = 14,000  
Mw/Mn = 1.1  
p2 / (p2 + p1) = 0.35

Polym.19

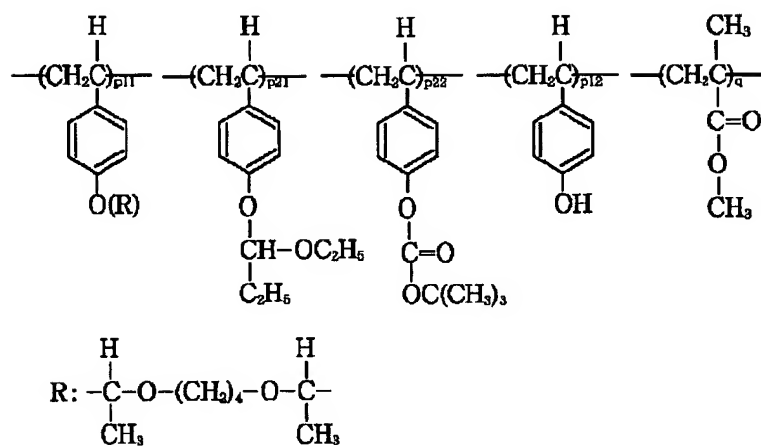


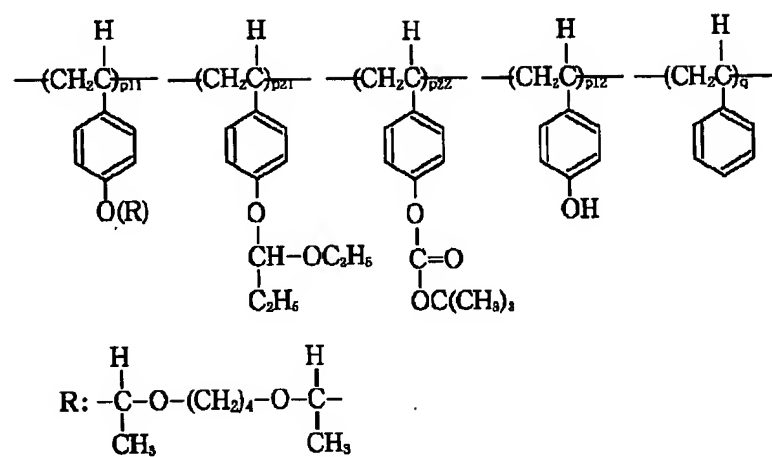
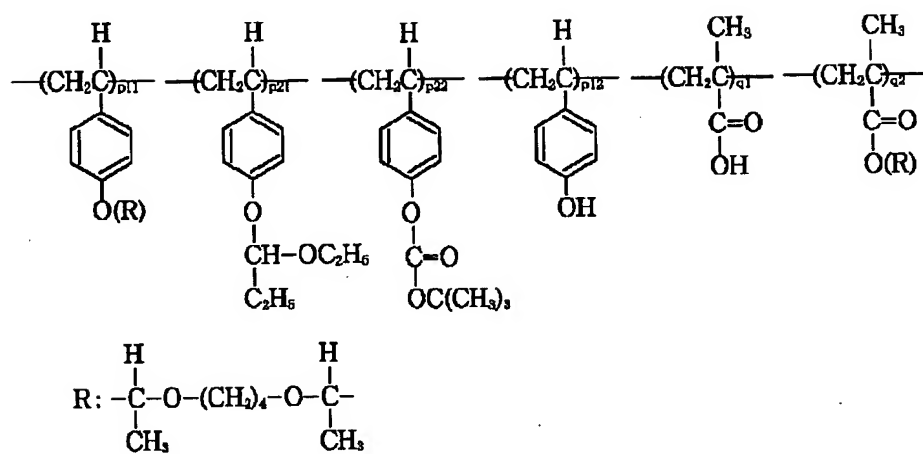
Mw = 14,000  
Mw/Mn = 1.1  
p2 / (p2 + p1) = 0.20

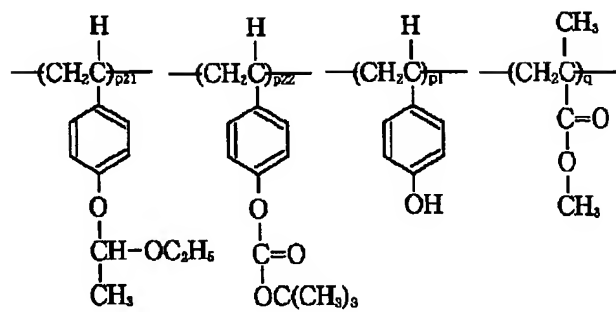
125  
Polym.20



Polym.21

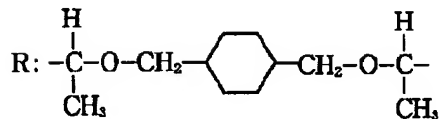
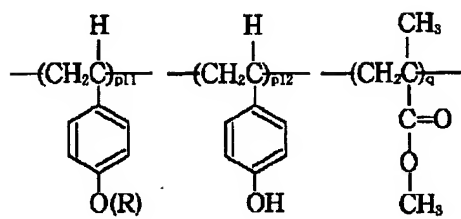


Polym.22Polym.23

Polym.24

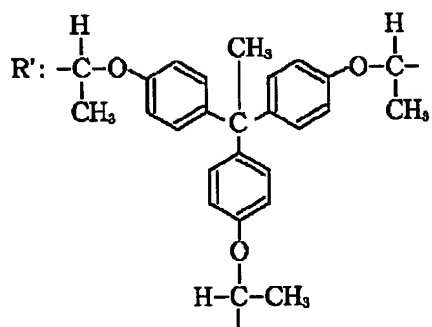
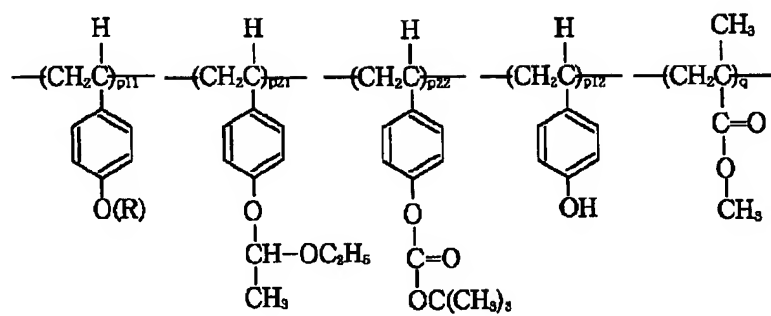
Mw = 14,000

Mw/Mn = 1.1

 $p21 / (p21 + p22 + p1) = 0.25$  $p22 / (p21 + p22 + p1) = 0.05$ Polym.25

【 0 2 7 6 】

【 化 8 9 】



合成例	組 成 比						P (HS/MMA) の Mw	P (HS/MMA) の Mw/Mn	高分子 化合物 の Mw
	p1		p2		q				
	p11	p12	p21	p22	q1	q2			
6 [Polym.6]	2.4	56	21.6		20	0	12,000	1.1	18,000
7 [Polym.7]	2.4	49.6	21.6	6.4	20	0	12,000	1.1	19,000
8 [Polym.8]	8	52.8	19.2		20	0	12,000	1.1	35,000
9 [Polym.9]	5.6	62.4	8	4	20	0	12,000	1.1	27,000
10 [Polym.10]	3.2	48.8	28		20	0	12,000	1.1	21,000
11 [Polym.11]	5.6	54.4	20		20	0	12,000	1.1	28,000
12 [Polym.12]	8	56	16		20	0	12,000	1.1	36,000
13 [Polym.13]	4.4	54.8	20.8		20	0	12,000	1.1	25,000
14 [Polym.14]	4.4	54.2	16.8	4	20	0	12,000	1.1	25,000
15 [Polym.15]	1.0	54.2	24.8		20	0	12,000	1.1	16,000
16 [Polym.16]	4.4	57.2	14.4	4	20	0	12,000	1.1	24,000
17 [Polym.17]	3.2	62.4	14.4		20	0	12,000	1.1	20,000
18 [Polym.18]	0	52	28		20	0	12,000	1.1	14,000
19 [Polym.19]	0	64	16		20	0	12,000	1.1	14,000
20 [Polym.20]	5	70	16	4	5	0	11,000	1.5	25,000
21 [Polym.21]	5	37	17	3	38	0	7,000	1.2	20,000
22 [Polym.22]	4	65	16	5	10	0	13,000	1.2	21,000
23 [Polym.23]	5	64	20	6	4	1	12,000	1.2	26,000
24 [Polym.24]	0	56	20	4	20	0	12,000	1.1	14,000
25 [Polym.25]	12	68	0	0	20	0	12,000	1.1	48,000
26 [Polym.26]	2	50	22	6	20	0	12,000	1.1	25,000

P (HS/MMA) : ポリ (ヒドロキシステレン-メチルメタクリレート)

【0278】〔実施例、比較例〕上記合成例で得られた高分子化合物 (Polym. 6~17、Polym. 20~23、26) をベース樹脂、下記式 (PAG. 1~15) で示される酸発生剤、下記式 (DRR. 1~4) で示される溶解制御剤、塩基性化合物、下記式 (ACC. 1、2) で示される分子内に  $\equiv C-COOH$  で示される基を有する芳香族化合物、下記式 (DYE. 1、2) で示される紫外線吸収剤から選ばれるレジスト材料用成分を溶剤に溶解し、表2、3に示す組成でレジスト液を調合した。必要に応じて、界面活性剤フロラード「FC-430 (住友スリーエム (株) 製)」0.1部を加え、成膜性を改善した。

【0279】また、比較のため、上記合成例で得られた高分子化合物 (Polym. 18、19、24、25) をベース樹脂として上記と同様にレジスト液を表4に示す組成で調合した。

【0280】これら各組成物を0.1  $\mu m$  のテフロン製フィルターで濾過することによりレジスト液を調製した。これをシリコンウエハー上へスピンコーティングし、このシリコンウエハーを100℃のホットプレートで90秒間ベークした。

40 【0281】そして、エキシマレーザーステッパー (ニコン社、NSR-2005EX NA=0.5) を用いて露光し、110℃で90秒間ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0282】得られたレジストパターンを次のように評価した。まず、感度 (Eth) を求めた。次に0.24  $\mu m$  のラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で解像する露光量を最適露光量 (感度: Eop) として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。同一露

50

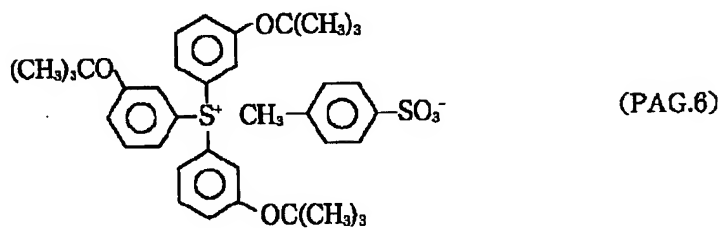
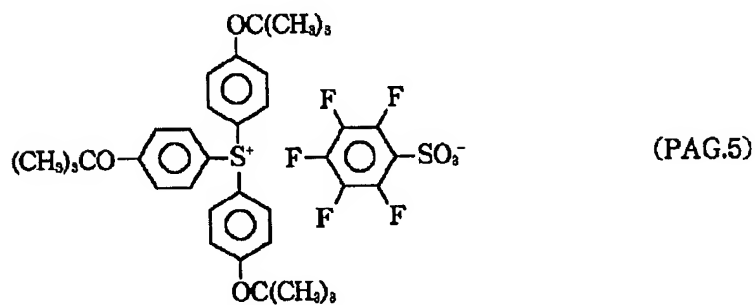
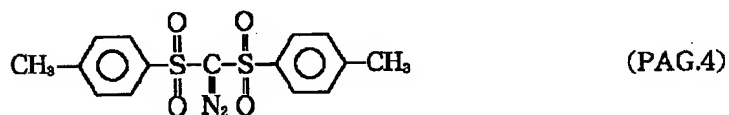
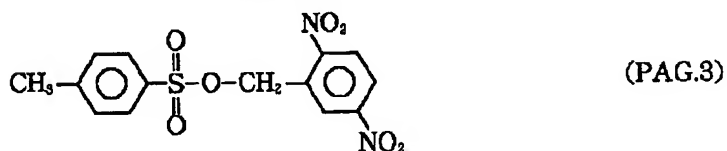
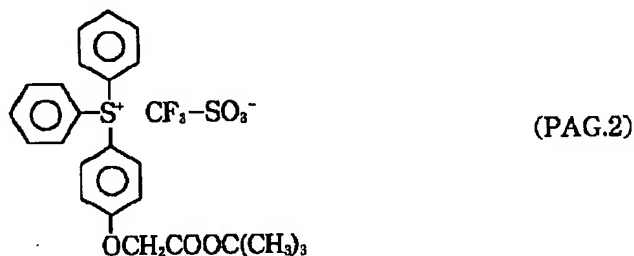
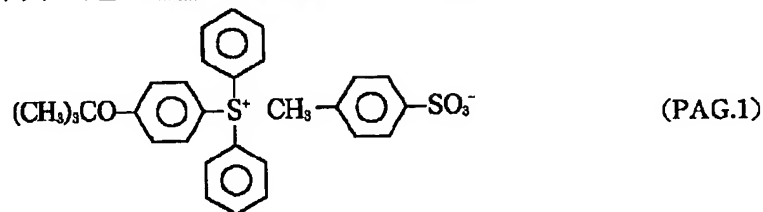
光量での露光から加熱処理までの時間経過 (PED) を 2 時間とした際の解像度も観察した。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、耐熱性試験として、このレジストパターンを 130℃で 10 分間ホットプレート上にて加熱し、加熱前後

でのパターン形状の変化を観察した。

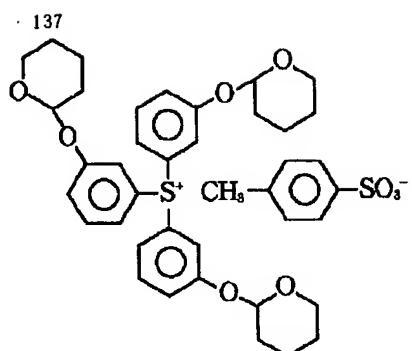
【0283】レジスト組成を表 2～4、実施例の評価結果を表 5 並びに比較例の評価結果を表 6 に示す。

【0284】

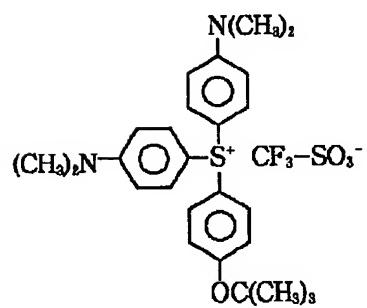
【化 90】



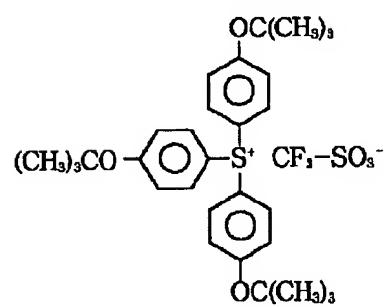




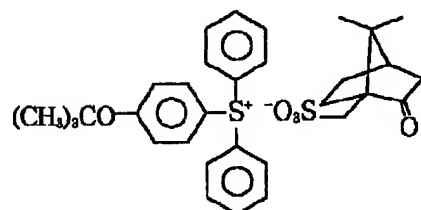
(PAG.7)



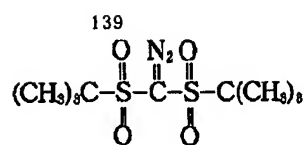
(PAG.8)



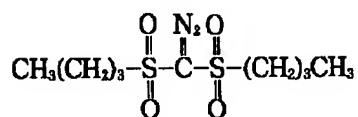
(PAG.9)



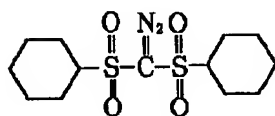
(PAG.10)



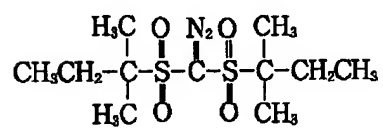
(PAG.11)



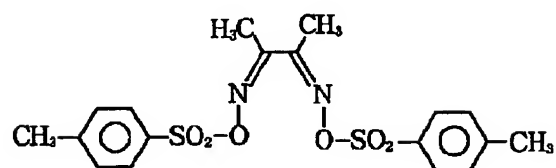
(PAG.12)



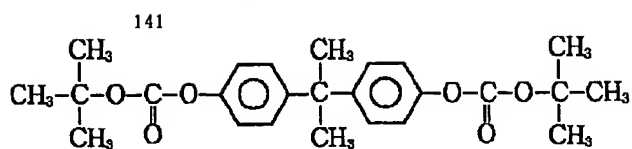
(PAG.13)



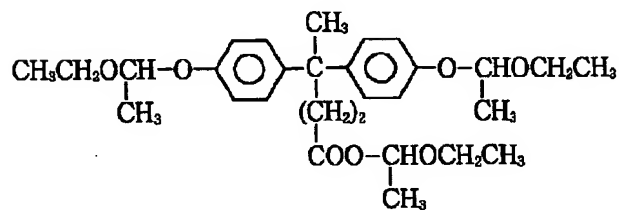
(PAG.14)



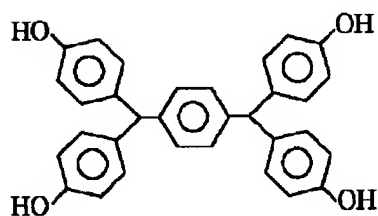
(PAG.15)



(DRR.1)

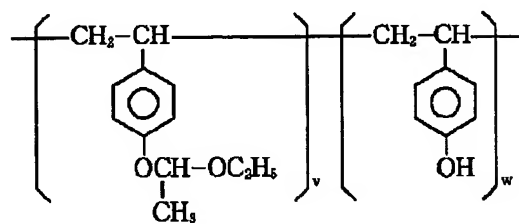


(DRR.2)



(DRR.3)

酸不安定基：  
tert-ブトキシカルボニル基  
平均置換率 50 %



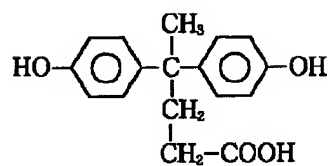
(DRR.4)

 $v/(v+w)=0.09$ 

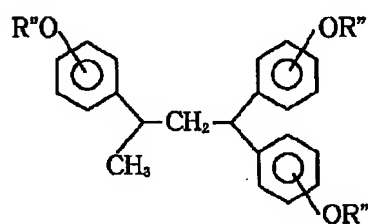
重量平均分子量 3,000

【0288】

【化94】



ACC.1



ACC.2

$$\left( \begin{array}{l} R''=H \text{ 又は } CH_2COOH \\ \frac{[CH_2COOH]}{[H]+[CH_2COOH]}=0.5 \end{array} \right)$$

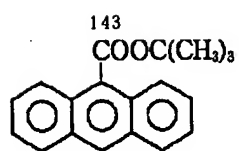
【0289】

50 【化95】

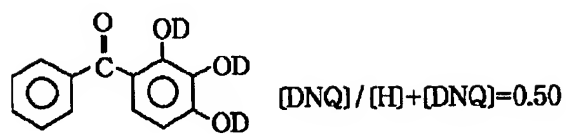
( 73 )

特開平 1 0 - 2 6 5 5 2 4

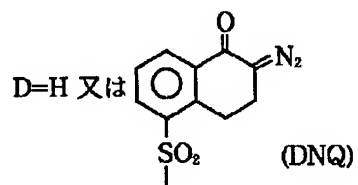
144



DYE.1



DYE.2



【 0 2 9 0 】

【 表 2 】

実施例	レジスト材料組成物 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
1	Polym.6 (80)	PAG.1 (3)	-	-	-	PGMEA (530)
2	Polym.7 (80)	PAG.2 (3)	-	-	-	PGMEA (530)
3	Polym.8 (80)	PAG.3 (3)	-	-	-	DGLM (300)
4	Polym.9 (80)	PAG.4 (3)	-	トリエタノールアミン (0.1)	-	PGMEA (530)
5	Polym.10 (80)	PAG.5 (3)	-	2-ヒドロキシピリジン (0.11)	-	PGMEA (530)
6	Polym.11 (80)	PAG.6 (3)	DRR.1 (16)	テトラエチレンジアミン (0.09)	-	PGMEA (530)
7	Polym.12 (80)	PAG.1 (3.5) PAG.8 (0.5)	DRR.3 (16)	キノリン (0.09)	-	EIPA (580)
8	Polym.13 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	N-エチルジエタノールアミン (0.1) ピペリジンエタノール (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
9	Polym.14 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	トリエタノールアミン (0.1) 1,8-ジアザビスクロウンデセン (0.05)	ACC.1 (0.5)	PGMEA (530)
10	Polym.15 (80)	PAG.9 (2) PAG.7 (1)	-	-	-	EL/BA (510)
11	Polym.16 (80)	PAG.9 (2) PAG.10 (1)	DRR.4 (8)	N,N-ジメチルアセトアミド (5.0)	-	EL/BA (510)
12	Polym.15 (50) Polym.17 (30)	PAG.1 (4)	-	トリブチルアミン (0.03)	-	PGMEA (530)
13	Polym.14 (35) Polym.19 (45)	PAG.9 (4)	-	N,N-ジエチルエタノールアミン (0.1)	ACC.1 (1)	PGMEA/EL (530)

実施例	レジスト材料組成物 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
14	Polym.13 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (0.05)	DYE.1 (1.2)	PGMEA (530)
15	Polym.14 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
16	Polym.15 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	-	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
17	Polym.16 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4) ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
18	Polym.6 (80)	PAG.1 (1) PAG.13 (1)	DRR.1 (4) DRR.3 (4)	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA/ EP (530)
19	Polym.6 (80)	PAG.1 (1) PAG.14 (1)	DRR.2 (4) DRR.4 (4)	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA/ CH (530)
20	Polym.26 (80)	PAG.1 (2)	-	トリス [2-(2-メトキシメトキシ)エチル] アミン (0.1)	-	PGMEA (530)
21	Polym.7 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)
22	Polym.17 (80)	PAG.1 (1.5)	-	トリエタノールアミン (0.08)	-	PGMEA (530)
23	Polym.20 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
24	Polym.21 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
25	Polym.22 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
26	Polym.23 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)

【0292】

【表4】

比較例	レジスト材料組成物 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
1	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)
2	Polym.19 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)
3	Polym.24 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)
4	Polym.25 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)

DGLM：ジエチレングリコールジメチルエーテル

EL/BA：乳酸エチル（85重量％）と酢酸ブチル

EIPA：1-エトキシ-2-プロパノール

50（15重量％）の混合溶液

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテル  
アセテート

PGMEA/EP : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (90重量%) とピルビン酸エチル (10重量%) の混合溶液

PGMEA/CH : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (90重量%) とシクロヘキサノン

(10重量%) の混合溶液

PGMEA/EL : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (70重量%) と乳酸エチル (30重量%) の混合溶液

【0293】

【表5】

実施例	感度 : E <sub>exp</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)		即時/PED2時間 のプロファイル	耐熱性
		即時	PED2時間		
1	6.0	0.20	0.20	矩形	○
2	7.0	0.20	0.20	矩形	○
3	8.0	0.20	0.20	矩形	○
4	30.0	0.18	0.20	矩形	○
5	35.0	0.18	0.20	矩形	○
6	25.0	0.18	0.18	矩形	○
7	18.0	0.18	0.18	矩形	○
8	31.0	0.18	0.18	矩形	○
9	30.0	0.18	0.18	矩形	○
10	26.0	0.18	0.18	矩形	○
11	20.0	0.18	0.18	矩形	○
12	24.0	0.18	0.18	矩形	○
13	22.0	0.18	0.18	矩形	○
14	23.0	0.20	0.20	若干順テーパ	○
15	24.0	0.20	0.20	若干順テーパ	○
16	23.0	0.20	0.20	若干順テーパ	○
17	24.0	0.20	0.20	若干順テーパ	○
18	19.0	0.18	0.18	矩形	○
19	20.0	0.18	0.18	矩形	○
20	20.0	0.18	0.18	矩形	○
21	21.0	0.18	0.18	矩形	○
22	28.0	0.20	0.20	矩形	○
23	24.0	0.18	0.18	矩形	○
24	20.0	0.18	0.18	矩形	○
25	24.0	0.20	0.20	矩形	○
26	18.0	0.18	0.18	矩形	○

耐熱性 ○ : 加熱前後のパターン形状の変化なし

【0294】

【表6】

比較例	感度: E <sub>exp</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)		即時/PED2時間の プロファイル	耐熱性
		即時	PED2時間		
1	20.0	0.22	0.20	矩形/ 逆テーパ	×
2	22.0	0.22	解像せず	矩形/ 解像せず	×
3	21.0	0.22	0.26	矩形/ T-トップ	×
4	17.0	0.38	0.24	矩形/ 逆テーパ	○

耐熱性 ○: 加熱前後のパターン形状の変化なし  
×: 加熱後、熱歪れのためパターン劣化

【0295】次に、上記実施例1、4、11、14のレジスト組成物に、アセチレンアルコール誘導体として下記構造式のサーフィノールE1004（日信化学工業（株）製）を全体の0.05重量%となるように添加したレジスト組成物につき、パーティクル（異物）の増加に関する保存安定性を観察した。結果を下記表7に示す。この際、液中パーティクルカウンターとしてKL-20A（リオン（株）製）を使用し、40℃保存による加速試験での0.3 μm以上のパーティクルサイズについてモニターした。

【0297】

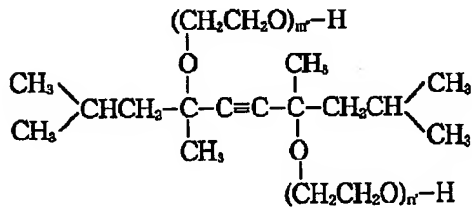
【表7】

20

【0296】

【化96】

サーフィノールE1004



$$m' + n' = 3.5$$

		濾過直後 (個/ml)	無添加の場合の 4ヶ月後 (個/ml)	添加の場合の 4ヶ月後 (個/ml)
実施例	1	4	25	6
	4	5	23	8
	11	4	18	4
	14	4	22	5

フロントページの続き

(51)Int. Cl. \*

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

H01L 21/30

502

R

技術表示箇所



(72)発明者 名倉 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

0

